

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平2-500837

⑬ 公表 平成2年(1990)3月22日

⑭ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(1)

C 30 B 29/04
C 23 C 14/06
14/32

8518-4G
8722-4K
8520-4K※

(全 20 頁)

⑯ 発明の名称 ダイヤモンド膜のデポジション方法

⑰ 特 願 昭63-506276

⑱ 出 願 昭63(1988)6月27日

⑲ 翻訳文提出日 平1(1989)2月27日

⑳ 国際出 願 PCT/US88/02225

㉑ 国際公開番号 WO88/10321

㉒ 国際公開日 昭63(1988)12月29日

優先権主張 ㉓ 1987年6月25日 ㉔ 米国(US) ㉕ 067,298

⑳ 発 明 者 レイバレイス ジョン ダブリ アメリカ合衆国 テキサス州 77035 ヒューストン パーリング
ユー ホール 5807

㉑ 出 願 人 ユニヴァーシティ オブ ヒュ アメリカ合衆国 テキサス州 77004 ヒューストン カルホーン
ー ストン ユニヴァーシティ 4800
パーク

㉒ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外7名

㉓ 指 定 国 AT, AT(広域特許), AU, BB, BE(広域特許), BG, BJ(広域特許), BR, CF(広域特許), CG(広域
特許), CH, CH(広域特許), CM(広域特許), DE, DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特許), GA(広
域特許), GB, GB(広域特許), HU, IT(広域特許), JP, KP, KR, LK, LU, LU(広域特許), MC,
MG, ML(広域特許), MR(広域特許), MW, NL, NL(広域特許), NO, RO, SD, SE, SE(広域特
許), SN(広域特許), SU, TD(広域特許), TG(広域特許), US

最終頁に続く

特許(内容に変更なし)

特 求 の 要 点

1. その上へ薄膜をデポジションさせるべきであるサブストレー
ト物品の表面を、表面が炭素、酸素又は窒素を含む異化学種を
含まないように清浄にすること、及び
低エネルギー、質量選択されたイオンビームを清浄にされた
表面上へ差し向けること
を含むサブストレート物品上への薄膜のデポジション方法。
2. その上へ薄膜をデポジションさせるべきであるサブストレー
ト物品の表面を、表面が原子的に清浄であるように清浄にする
こと、及び
原子的に清浄な表面上へ低エネルギー、質量選択されたイ
オンビームを差し向けること
を含むサブストレート物品上への薄膜のデポジション方法。
3. その上へダイヤモンド薄膜をデポジションさせるべきである
サブストレート物品の表面を、表面が炭素、酸素又は窒素を含
む異化学種を含まないように清浄にすること、及び
清浄にされた表面上へ低エネルギー、質量選択された炭素イ
オンビームを差し向けること
を含むサブストレート物品上へのダイヤモンド薄膜のデポジ
ション方法。
4. 炭素イオンがC⁺イオン又はCⁿ⁺イオン(ここで、nは正の
整数である)からなる請求の範囲1記載の方法。
5. 炭素イオンがC⁺イオンである請求の範囲1記載の方法。
6. その上へ多成分薄膜をデポジションさせるべきであるサブス
トレート物品の表面を、表面が原子的に清浄であるように清浄
にすること、及び
原子的に清浄な表面上へ、デポジションさせるべき多成分薄

膜の成分を含む複数の低エネルギー、質量選択されたイオンビ
ームを同時に差し向けること

を含むサブストレート物品上への多成分薄膜のデポジション方
法。

7. サブストレート物品上に原子的に清浄な表面を与えること、
原子的に清浄な表面中へ低エネルギー、質量選択された炭素
イオンビームを差し向けること、及び
表面上ヘドープアントイオンビームを差し向けること
を含むドープトダイヤモンド半導体の製造方法。
8. 炭素イオンビームとドープアントイオンビームとを同時に原子
的に清浄な表面上へ差し向ける請求の範囲7記載の方法。
9. サブストレート物品が単結晶シリコン、ゲルマニウム、二硫
化ケイ素、金、GaAs、InP、炭素ベースポリマー、ガラス、石英、
磁気記録媒体、及びニッケルからなる群から選ばれる請求の範
囲7記載の方法。
10. サブストレート物品上に原子的に清浄な表面を与えること、
原子的に清浄な表面上へ低エネルギー、質量選択された炭素
イオンビームを差し向けること、及び
表面上ヘドープアントイオンビームを差し向けること
を含む方法によって製造されるドープトダイヤモンドベース半
導体。
11. サブストレート物品上に原子的に清浄な表面を与えること、
炭素イオンの供給を生じさせること、
炭素イオンを質量選択すること、
炭素イオンから高速中性種を分離すること、
炭素イオンのエネルギーを、低エネルギーが約1〜300eV
の範囲になるように調節すること、及び

- サブストレート物品の原子的に清浄な表面上へ質量選択された炭素イオンを差し向けること
を含むサブストレート物品上へダイヤモンド膜をデポジションさせる方法。
12. 超高真空条件下でデポジションを行う請求の範囲11記載の方法。
13. サブストレート物品の原子的に清浄な表面が約 10^{-10} torr未満の圧力を有する真空中で保たれる請求の範囲11記載の方法。
14. その上にダイヤモンド膜をデポジションさせるべきである表面を、該表面が炭素、酸素又は炭素を含む異化学種を含まないように清浄にすること、
炭素イオンの供給を生じさせること、
炭素イオンを加速させること、
加速した炭素イオンを質量選択すること、
質量選択された炭素イオンをビームに集束すること、
質量選択された炭素イオンを減速させること、及び
減速した、質量選択された炭素イオンを清浄にされた表面上へ差し向けること
を含む表面上へのダイヤモンド膜のデポジション方法。
15. 炭素イオンビームから高速中性種を除去する工程をも含む請求の範囲14記載の方法。
16. 高速中性種をそれぞ板によって除去する請求の範囲15記載の方法。
17. 質量選択された炭素イオンをそのエネルギーが約40〜約180 eVの範囲になるように減速させる請求の範囲14記載の方法。

- 結合された炭素ベース膜をデポジションさせる方法。
19. イオンビームを約10 eV〜約250 eVのエネルギーで該サブストレート上に衝突させる請求の範囲18記載の方法。
20. 衝突するイオンビームのエネルギーが約30 eV〜約175 eVである請求の範囲18記載の方法。
21. サブストレートがAl、Ba、Ca、Fe、Mn、Mo、Ni、Si、Sr、Ta、Th、Ti、W、V、Zr、これらの合金又は混合物である請求の範囲18記載の方法。
22. サブストレートがCr、Co、Cu、Pb、Me、Pd、Pt、Sn、Zn、これらの合金又は混合物である請求の範囲18記載の方法。
23. サブストレートがNi、Si、Au、Ta又はWである請求の範囲18記載の方法。
24. 水素又は酸素を實質的に含まないかつダイヤモンド被覆構造を有する前側炭素層を含む、かつ前側炭素層が、炭化物結合によって該サブストレートに化学的に結合されている炭素の後側原子層を被覆しかつ該後側原子層に化学的に結合される、サブストレート上にイオンビームデポジションによってデポジションさせた炭素ベース膜。
25. その上へダイヤモンド膜をデポジションさせるべきである非平面状サブストレート物品の表面を、該表面が炭素、酸素又は炭素を含む異化学種を含まないように清浄にすること、及び
発散する低エネルギー、質量選択されたイオンビームを清浄にされた表面の近傍中へ差し向けること、
を含む非平面状サブストレート物品上への膜のデポジション方法。
26. サブストレート物品上に原子的に清浄な表面を与えること、

18. デポジションチャンバー内に電気的に接地されたサブストレートを位置決めする工程、

サブストレートを原子的に清浄な表面を有するように調整しかつデポジションチャンバー内の圧力を 1×10^{-10} torr以下に保つことによってデポジション中該表面を原子的に清浄な状態に保つ工程、

接地されたサブストレートより1〜300 eV高く保たれたイオン化領域内で炭素含有物質から気体状イオン源を発生させる工程、

イオンをイオン化領域から電磁的質量アナライザー中へ差し向ける工程、

$^{12}\text{C}^+$ イオンを質量アナライザーから出て行くように選択する工程、

該 $^{12}\text{C}^+$ イオンビームから視線中性粒子を除去するために該ビームを平行板コンデンサーを通して送ることによって該 $^{12}\text{C}^+$ イオンビームをベンドを通して差し向ける工程、

該サブストレートのすぐ前の減速器レンズを通して該 $^{12}\text{C}^+$ イオンビームを差し向ける工程、

炭化物結合によって該サブストレート表面に結合された炭素層を生成するのに十分なビームエネルギーで該イオンビームを原子的に清浄なサブストレート表面上に衝突させる工程、及び
所望の厚さのダイヤモンド層であって、含まれている水素又は酸素が實質的に無いダイヤモンド層で炭炭化物結合炭素層を被覆するのに十分な時間、少なくとも約10 eVのビームエネルギーで該イオンビームを炭炭化物結合炭素層上に衝突させる工程

を含むサブストレート上にダイヤモンド構造を有する化学的に

- 原子的に清浄な表面上にダイヤモンド膜をデポジションさせるために該表面上へ低エネルギー、質量選択された炭素イオンビームを差し向けること、及び
ダイヤモンド膜をデポジションさせているときにダイヤモンド膜中へ高率によってドーパントを混入させること
を含む方法によって製造されるドーパントダイヤモンド半導体。
27. 清浄にすることが粒子ビームによって行われる請求の範囲3記載の方法。
28. 粒子ビームが低エネルギー、質量選択された炭素イオンビームである請求の範囲27記載の方法。
29. 粒子ビームが希ガスイオンを含む請求の範囲27記載の方法。
30. 粒子ビームが反応性イオンを含む請求の範囲27記載の方法。
31. 清浄にすることが表面を加熱することによって行われる請求の範囲3記載の方法。

詳細な説明

本発明は1987年5月25日出願の米国特許出願第067,298号の部分継続出願である。

本発明は化学的に結合されたダイヤモンド又はダイヤモンド核膜の製造に関する。特に、本発明はイオンビームデポジションによって製造されるかかる膜に関する。

ダイヤモンド核膜のデポジションは約30年間熱的な研究の主題であった。この研究は過去数年間の間に著しく加速された。ダイヤモンド核膜の基本的関心はダイヤモンドの一連の特異な物理的性質に由来する。すなわち、ダイヤモンドは知られている最も硬い物質であり、優れた電気絶縁体であり、しかも知られている最も良好な熱伝導体であり、高度の機械耐力を有し、かつスペクトルの紫外、可視及び赤外線領域に於て高度に透明であり、化学的に不活性であり、従って酸化及び腐食に対して抵抗性であり、かつ生物学的に体組織と相溶性である。

真のダイヤモンド膜を製造しようという企図は数行の大きさの範囲にわたって変化する性質を有する炭素膜をもたらした。例えば、かかる膜の電気抵抗率は $10^{-1} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の間で変化すると報告されている。これらの膜の幾つかの特異な特性及び特殊な目的のための所望な性質の組み合わせの"調整"の可能性は種々の用途のためのかかる膜の多くの利益をもたらす。提案されている用途には、光学的コーティング(特に危険な環境及び大気圏外空間用)；磁気記録媒体(例えばコンピューターディスク)用の保護膜コーティング；半導体用途用の熱シンク及び高熱伝導率コーティング；固体デバイス；電気バリアー；摩擦学的用途のための低摩擦コーティング；医学用途のための体組織と相溶性の

膜とは反対に)膜をデポジションさせるために本発明の方法を用いることができる。別法では、ダイヤモンド核膜の生成に有利なようにサブストレート温度を調節することができる。一般に、高いサブストレート温度はダイヤモンド膜よりもダイヤモンド核膜の生成に有利である。選ばれた特別な温度は被覆されるべきサブストレートによって異なる。例えば、350度のサブストレート温度に於ては、低エネルギー、質量選択されたC⁺イオンビームはニッケルサブストレート上にダイヤモンド膜を生成しない(第11図参照)。対照的に、かかるビームは600度に保たれた金サブストレート上にダイヤモンド膜を生成する。

異なる炭素相の性質は炭素結合の性質又は炭素の電子構造に強く関係するように思われる。立方晶系ダイヤモンドはSP³四面体構造を有し、各炭素原子は4個の異なる炭素原子と結合し、"懸垂(dangling)結合"は存在しない。反対に、黒鉛はSP²構造を有し、各炭素原子は2次元配位の3個の炭素原子のみと結合し、残りのp型軌道は"懸垂(dangling)結合"(又はπ電子結合)を形成する。"無定形炭素"とは炭素マトリックスを意味し、SP³、SP²又はSP¹の任意の可能な混合物を含み、かつ結晶性の長い範囲の秩序が無い。"ダイヤモンド膜"又は"ダイヤモンド"コーティングという用語はSP³電子配置を有する膜のためによっておかれるべきである。"a-C"という用語は無定形炭素を意味するが、"a-C:H"は炭化水素物質を意味し、水素含量は約10%〜約70%の間で変化する。後者に於ては、水素-炭素結合はダイヤモンドと同様なSP³構造をもたらすことができ、但しC-H結合は3次元ダイヤモンド格子を終了させ、かくして構造を弱める。かくして、異なる炭素相の性質の顕著な変化は局在化状態の性質を反映し、黒鉛膜からダイヤモンド

ある保護コーティングなどが含まれる。

ダイヤモンド膜についての文献には数頁の刊行物が含まれ、そのほとんどが1980年以降に出ている。

ダイヤモンド炭素膜の研究は、これらの膜の研究に用いられているあいまいなかつ首尾一貫しない命名によって複雑化されている。これらの膜は"ダイヤモンド膜"、"硬質炭素膜"、"硬質炭素"、"a-C:H"、及び"a-C"と呼ばれている。過去に於て、非常に類似した材料を記述するのに異なる名称を用いており、一方他の時代には非常に異なる材料へ同じ名称を用いている。この混乱は炭素膜の分類が幾つかの純粋な炭素相ならびに炭化水素化合物をカバーする時々見のがされている事実にも関係がある。炭素の2つの最も良く知られている結晶相は黒鉛(安定な六方晶形)とダイヤモンド(準安定な立方晶形)である。ダイヤモンドは非常に高い温度及び、圧力に於て安定である。過去20年間に、3つの付加的な準安定炭素相：ロンスグライイト(六方晶形ダイヤモンドとしても知られている)；チャオナイト("Chaolite") (六方晶形高圧炭素相)；及び、2つの他の立方晶形、高圧炭素相が発見された。炭素相の性質についての現在のデータは立方晶形ダイヤモンド又は黒鉛に関するものであり、他の相の性質については入手できる情報は極めて少ない。

本明細書の目的のためには、"ダイヤモンド"という用語は炭素原子がSP³混成を有する純粋な炭素材料を意味するために用いられる。"ダイヤモンド膜"という用語はSP³及びSP²混成結合の混合物を有する炭素デポジット(carbon deposit)を意味する。特別な構成状態にある炭素原子の分率は広範囲にわたって変わり得る。非常に低い運動エネルギー(約2.0 eV未満)のC⁺イオンビームを用いることによってダイヤモンド膜(ダイヤ

ド膜までの範囲にわたることができる。

黒鉛は包囲条件下で安定な炭素相である。かくして熱的炭素膜を用いる種々の表面上への炭素のデポジションは黒鉛又は無定形炭素膜のいずれかの生成をもたらす。かかる膜は高い電気伝導性及びスペクトルの可視及び赤外線部分の両方の高い吸収係数を有する。ダイヤモンド相の準安定性は生成のために非常に高い圧力及び温度が所要である。この圧力/温度作用領域はルーチンの理屈用途では実用的でないで、ダイヤモンド膜の製造には下記の2つの基本的な方法が採用された。

- (a) 発生しつつある炭素層中に"サーマルスパイク(thermal spike)"と呼ばれる局在化した(約20 Å)高温/高圧領域を生成させるためにエネルギーをもった原子種(約10〜1000 eV)を用いる。エネルギーをもった原子種は、熱的炭素種と同時に発生しつつある膜に衝突しているイオン化又は中性原子あるいは炭素含有分子(追加の熱的炭素不要)あるいは任意の他のイオン(例えばAr⁺)であることができる。及び
- (b) ダイヤモンド層の生成をもたらす高温に於ける炭化水素(例えばメタン)と水素とを含む化学反応。

かかる膜の性質を特別な用途に適合するように調整することは、時々、デポジション中又は後に、レーザー放射線、エネルギーをもったイオン(約10〜1000 keV)などを用いる膜のアニーリングによって達成される。

最も古いダイヤモンド膜デポジション方法は、サブストレート表面上に衝突する低エネルギー炭素ビームを用いて炭素のデポジションをもたらすことを含む。炭素イオン及び原子は、約20〜50 ミリtorrの圧力で操作される磁気的に閉じ込められたプラズマ内で炭素電極のAr⁺スパックリングによって典型的に生成

される。炭素原子は両プラズマ環境内でさらにイオン化される。かかる系に於て、 C^+ 及び Ar^+ イオンは約 10^{-4} ~ 10^{-6} Torrに保たれたデポジションチャンパー中へ導入されかつ約50~100 eVの範囲のエネルギーで試料に向かって加速される。

イオンビームデポジション技術は下記のような幾つかのサブカテゴリーに分けることができる。

- (a) 炭素/炭化水素原子を生成させ、抽出し、制御された量のエネルギーを与え、かつサブストレート上へ差し向ける一次イオンビームデポジション技術。炭素/炭化水素イオンを質量選択する。これらの系中の炭素イオンは膜形成に所要な炭素の供給とダイヤモンド構造生成のために所要な“サーマルスパイク”のエネルギー源の両方のために用いられる。
 - (b) エネルギーをもったイオンビーム（通常不活性ガスイオンビーム）を黒鉛領域上へ差し向けかつ得られるスパッターされた炭素原子及びイオンをサブストレート上へデポジションさせるイオンビームスパッタリングデポジション技術。これらの炭素種のエネルギー分布は一次イオンビームの性質、イオンのエネルギー及び入射角に依存する。かつ
 - (c) 上記(a)又は(b)のいずれかの炭素フラックスに加えて、第2の不活性な反応性イオンビームを被覆されるべきサブストレート上へ同時に衝突させる二重イオンビーム(dual ion-beam)技術。炭素フラックスは、追加イオンビーム“サーマルスパイク”が生成されるので、エネルギーをもった又は熱的な炭素種からなり得る。この増補的なイオンビームは黒鉛/無定形炭素領域の優先的スパッタリングによって膜の“ダイヤモンド様”成分を増加させる。
- 異なるイオンビームデポジション系では、炭素種の性質及びエ

ネルギー分布、ビームフラックス密度、デポジション中の包圍圧力、及び衝突フラックス中の非炭素種の組成のような固有のデポジションパラメーターが著しく異なる。ダイヤモンド膜生成のためのこれらのデポジションパラメーターの幾つかの意義について以下に論じる。

ダイヤモンド膜を生成させるため種々のプラズマデポジション技術も用いられて来た。種々の炭化水素ガスのプラズマデポジションは負にバイアスされた電極上に置かれたサブストレート上の炭素膜のデポジションをもたらす。無線周波数、DC及びパルス状プラズマ系が用いられた。炭化水素ガスの型、プラズマ分解電力及びサブストレートバイアスのようなこの技術に関連する幾つかのプロセスパラメーターを変化させかつ制御することができる。しばしば、アルゴン/炭化水素ガス混合物が用いられ、生成しつつある膜の Ar^+ 衝撃をもたらし、膜の黒鉛及び無定形炭素成分を優先的にスパッターしかつ一部分を除去する。これらの技術には比較的高い水素含量が典型的である。

ダイヤモンド炭素膜を生成させるためには、化学蒸着(CVD)方法も用いられた。CVDダイヤモンド膜生成の基本的原理は、むしろ準安定条件下でのダイヤモンド核物質の目的成長のための化学的に活性な炭化水素フラグメント（イオン及び基）の使用である。典型的な実験に於て、メタンと水素ガスとの混合物（約1%メタン）を系中へ導入し、励起源（熱フィラメント、無線周波数又はマイクロ波プラズマ）を用いて炭化水素フラグメント、原子状水素及び炭素種を生成させる。ダイヤモンド膜は約100~1000°Cの範囲の温度に保たれたサブストレート上にデポジションされる。かかるダイヤモンド膜生成はメタン濃度及びサブストレート温度に強く依存する。メタンの使用が極めて普通であ

るが、他の炭化水素も成功裏に用いられており、時にはより高いデポジション速度をもたらす。CVD膜の真の結晶性ダイヤモンド構造は現在十分に確立されている。

以下、炭素デポジションに関するパラメーターを論じる。この議論は特別なデポジション方法とは無関係であり、炭素膜の成長及び最終形に及ぼすパラメーターの影響の点で示される。

衝突する観化学種の性質

水素及びアルゴンのような非炭素種と共に炭素イオン（正及び負の両方）及び炭素原子、種々の炭化水素基及びイオン、並びに炭素クラスターを含む多種の衝突用観化学種が用いられる。観化学種の性質は衝突炭素のフラックス及び付着確率に影響を与え、それによってデポジション速度を左右する。用いられる化学種の性質はデポジションしたまゝの炭素膜の性質及び構造にも影響を与える。炭化水素放出系で生成される膜は典型的に大きい水素含量を有する（H/C原子比は数%から100%まで変わり得る）。サブストレート上を衝突するフラックスの正確な組成は、非常に狭い速度範囲内であっても、特別な性質を有するダイヤモンド膜の生成にとって極めて重要であり得る。例えば、CVD方法の中には、メタン濃度が約0.3~2%の範囲のメタン/水素混合物を用いるものもある。この限定的範囲内でも、メタン濃度の変化が膜生成に強く影響することがわかっていてる。

ダイヤモンド膜の生成に含まれる観種は十分にはわかっていない。これらの方法に於て重要な役割を演じ得る3種の異なる化学種（炭素に加えて）、水素、炭化水素及びアルゴンであると考えられる。水素は、2つの明確な目的、すなわち(a)炭素 SP^3 結合の安定化及び“懸垂(dangling)結合”の飽和（原子状水素による）、及び(b)膜から発生する炭化水素の生成による黒鉛及

び無定形炭素領域の選択的エッチングのために重要であると思われる。炭化水素は、炭化水素基と関連する化学反応によってダイヤモンド準安定相が生成されるCVD法に於けるダイヤモンドの生成にとって不可欠であるようである。アルゴンイオンは、ダイヤモンドに比べて黒鉛及び無定形炭素についてスパッタリング効率が非常に高いために、成長しつつある膜の非ダイヤモンド成分をエッチングすると思われる。ほとんどの実験的系に於て、観射化学種の組成の測定及び制御は困難である。このため方法の再現性が無かつデポジションしたまゝの膜の性質は必然的に広がる。

イオンエネルギー

CVD法は多分例外であるが、ほとんどの技術に於てダイヤモンド膜デポジションにとってイオンエネルギーは極めて重要なパラメーターである。イオンエネルギーは下記の幾つかの方法で膜の生成に影響を与え得る。

- (a) 初期段階に於て、イオンエネルギーは、膜とサブストレートとの間のより良い付着に寄与することができる準安定相（例えば炭化物性の相）の生成を強制することができる。
- (b) イオンエネルギーは準安定炭素相の生成のために不可欠な膜中の“サーマルスパイク”の原因となる。数eVの程度の最小イオンエネルギーが必要となり得る。
- (c) 数十eV以上のイオンエネルギー（含まれる観化学種及び入射角によるが）、黒鉛領域の優先的スパッタリングのため及び最終生成物中の SP^3 混成炭素の百分率を増加させるために必要である。エネルギーをもつ炭素イオンによる膜の自己スパッタリングが高いデポジション達成に於ける限定的因子となり得る。というのは、高いイオンエネルギーでは、スパッタリング速度がデポジション速度を超える可能性があるからである。

優先的スパッタリングのもう1つの有利な効果は表面の不純物の除去が可能だということである。

(d) 数百 eV 以上のエネルギーをもつイオン（含まれる観化学種によるが）は原子置換を生じさせることによって生成しつつある構造を損い、それによってデボジションの SP³ 性を破壊する可能性がある。しかし、高いデボジション温度（約 400 ~ 700 °C）は損傷をアニーリングし、その結果ダイヤモンドの生成をもたらす。

(e) 1 keV 以上のエネルギーをもつイオンは膜中へ注入される。欠陥のアニーリングを可能にする適当な条件下で、ダイヤモンドの内層成長が起こる。多くの実験系に於て、デボジションのために用いられる化学種のエネルギー分布は非常に広くかつ制御されないで、最終生成物の再現性は不可能となる。

もう1つの重要な因子は、特に高エネルギーに於ける、衝撃用イオン又は中性原子の浸透深さプロファイル及び損傷深さプロファイルである。これらのプロファイルは通常一様でなく、観イオンの性質、サブストレーットの性質及びイオンエネルギーによって決定される深さをもつ最大値を有するガウス形を有する。かくして、深さの関数として変化する性質を有する膜が形成される。

入射炭素フラックス

膜の最終的性質に及ぼす入射炭素フラックスの影響は十分にはわからないが、フラックスが一般に膜の構造及び性質を制御する主なパラメーターの1つであることは確立されている。例えば、無結晶炭素プラズマの電力はフラックス効果に帰せられ得る炭素膜の光学的性質（例えば吸収係数又はエネルギーバンドギャップ）に強い影響を有することが発見されている。フラックスは C⁺ イオン注入中ダイヤモンドが生成される温度範囲を著しく変

化させることも報告されている。膜の成長機構及び最終的結晶構造に及ぼすフラックスの影響（薄膜技術に於て一般的に見られる現象）とは別に、フラックスは、(a) サブストレート温度の上昇、(b) 包圍圧力の増加、(c) イオンが絶縁性サブストレート上に衝突するときの帯電効果の増加、(d) エネルギーをもった粒子の衝撃に於ける多重衝突効果の生成、及び(e) 衝撃用炭素フラックスと包圍ガス圧力との間の比を増加して、かくして炭素膜中に捕獲される不純物の濃度の減少のような炭素膜の最終的性質に影響を与え得る。図2の効果と関連させることもできる。

サブストレーットの性質

サブストレーットの性質は炭素膜生成に強い影響を与える。これは薄膜技術に於ける公知の現象である。サブストレート物質は種々の方法で炭素膜に影響を与え得る。安定な炭化物を生成する物質は強力に付着する膜を形成する可能性が大きく、通常炭素粒子に対して高い付着確率を有し、炭化物がサブストレートと最終膜との間の中間層として固く。エネルギーをもった炭素種は安定な炭素表面層を生成する代わりにサブストレート中へ拡散する可能性があるので、サブストレート中の炭素/炭化物溶解度も考慮されるべきである。エピタキシャル成長が考えられるならば、サブストレート格子とダイヤモンド格子との間の適合が重要である。ダイヤモンド膜は、幾つかのデボジション技術を用いて、ダイヤモンドシード上で成功裏に成長させられた。ニッケル(II)はダイヤモンドと類似した格子定数を有し、エピタキシーを得るために用いられた。サブストレーットの結晶粒度及び配向もエピタキシャル成長を決定するパラメーターである。ダイヤモンド格子とサブストレート配向との間の相関関係は、例えば Si(100) サブストレート上の CVD デボジションの場合に見いだされている。

表面粗さもダイヤモンド膜の結晶成長に影響を与え、引張り傷は結晶の生成の核形成部位として働く。平滑及び粗い、単結晶/多結晶及び無定形を含む種々のサブストレート特徴を有する種々の物質上でダイヤモンド膜が成功裏に製造された。考慮されるべき付加的なサブストレート因子はサブストレート表面の情浄さである。多くの系に於て、サブストレート表面のスパッタリング及びアニーリングを、炭素デボジションの前に情浄な表面を得るために行うことができる。

サブストレート温度

室温及び低温（液体窒素）に於て、ダイヤモンド膜の成功裏のイオンビーム及びプラズマデボジションを行った。対照的に、CVD 法では、典型的に約 800 ~ 1000 °C の反応温度が所要である。約 100 °C より高い温度に於てかかる膜を製造しようとする試みは、ある場合には失敗した。これらの場合には、高温を有する表面上への炭素種の付着係数が小さかったようである。この現象についての可能な説明として、プラズマ炭化炭素膜の核生成のための温度依存性凝縮速度の影響が与えられた。高温に於けるダイヤモンド膜生成を妨害する可能性のあるもう1つの影響はサブストレート中への炭素の拡散である。かかる影響は Ni(II) 上にデボジションされかつ次に 400 °C より高い温度へアニーリングされた炭素膜について観察された。デボジション速度が拡散速度より低いならば、膜の生成は起こらない。高いサブストレート温度に於ける気状炭素化合物の生成は炭化水素デボジション及び二重の炭素/水素デボジションについてはもっともらしいが、炭化水素又は水素が存在しないイオンビームデボジションについてはありそうもない。エネルギーをもった粒子のスパッタリングによって除去される黒鉛デボジットの高温に於ける生

成は最後に挙げた系についてのより合理的な説明である。

ある場合には、約 300 °C 以上に加熱されたサブストレート上へのデボジションは、低い電気抵抗率（約 100 ~ 0.1 Ω · cm）及びより低温に於て同様なサブストレート上にデボジションされた膜に比して硬度の減少によって示されるように黒鉛膜の生成をもたらした。ダイヤモンド上への低エネルギー C⁺ デボジション又はダイヤモンド中への高エネルギー C⁺ 注入とそれに続く内部ダイヤモンド成長のいずれかのためには、ダイヤモンド生成のために約 400 ~ 700 °C の範囲の温度が所要であった。

前に述べたように、イオンビーム及びプラズマデボジション膜とは対照的に、CVD ダイヤモンド膜は約 800 ~ 1000 °C のサブストレート温度が所要である。これは、かかる高温に於ける高い拡散速度のためにサブストレートとダイヤモンド膜との間に厚い炭化物層の生成をもたらす可能性がある。従って、かかる条件は、厚い界面層又は高温が許容できない多くの可能な用途を無くすことになる。

包圍圧力

ダイヤモンド又はダイヤモンド膜のためのほとんどのデボジション系に於ける典型的な圧力は 10⁻⁴ torr 以上である。水素、アルゴン及び炭化水素のような気体の比較的高い分圧が時にはデボジションスキームにとって不可欠の要素である。研究者の中にはダイヤモンド膜生成は気体圧力には依存しないという意見の人もあるが、このことは立証されていない。多くの場合、比較的高い酸素及び酸素濃度が膜中に見いだされ、それが膜の性質の幾つかに影響する可能性がある。制御されない真空条件は多くのダイヤモンド膜デボジション系の悪い再現性の理由の1つとなり得る。

ダイヤモンド膜中のダイヤモンド SP^3 結合の安定化に於ける分子状水素の分圧の役割も面白い。原子状水素が真のダイヤモンド表面の安定化に1つの役割を演じていることは公知である。しかし、原子状水素生成のためには、十分なH₂圧に加えて、非常に高い温度(約1000℃以上)又は副次的電源が所要である。原子状水素のもう1つの有利な影響は黒鉛環境を選択的にエッチングして高百分率のダイヤモンドをもたらすことである。水素はダイヤモンド除去よりも黒鉛除去に数倍以上の大きさで有効である。

化学蒸着(CVD)の技術は、多分、サブストレート上へのダイヤモンド膜のデポジションのために最も広く試みられた方法である。化学蒸着では、炭化水素を熱又は放射線によってイオン化ガス/電子混合物へ分解し、それを基質サブストレート上へデポジションさせる。デポジション膜中に於ける黒鉛形成物の生成を防止するため、典型的には、分解される前の炭化水素へ水素又は水素プラズマを加える。得られるダイヤモンド膜は真のダイヤモンドよりも典型的にダイヤモンド膜であり、望ましくない含量の水素を含む。

イオンビームデポジション技術に於ては、サブストレートを高遠イオンで衝撃する。再び、かかる技術によってデポジションされたと報告される膜も真のダイヤモンド膜よりもむしろダイヤモンド膜である。

炭素、窒素及び酸素のイオンを用いる炭素の低エネルギー反応性イオン衝撃による実験は、気状反応生成物及び表面膜の成長及び性質の両方が衝撃用ビーム種のエネルギー及び運動量に非常に敏感であることを示した。異常な準安定構造のような、熱力学的平衡からは程遠い表面領域内の固体相は固体によって急速に削剥

される高い有効活性化エネルギーのために生成され得る。この現象の1例は種々のプラズマ及びイオンビーム技術による絶縁性炭素膜の生成である。これらの炭素ベース膜は機械的に硬く、化学的に抵抗性でかつ光学的に透明であるが、ダイヤモンドに類似した伝導率、屈折率、格子定数、誘電率、光学的吸収端及び原子価バンド構造を有することが示された。従って、これらの膜の性質はその生成に用いられる方法によって相当に変わり得るけれども、"ダイヤモンド膜"膜という名称が開発された。かかる膜の成長機構及び"ダイヤモンド膜"性質を得るための最適条件は明らかに異なる。

イオンビームデポジション炭素膜は準安定性無定形又は準無定形状態であり、その相対的な安定性及び物理的性質は構造内の水素、酸素などのような成分の含有に強く依存している。

先行技術の技術は、真のダイヤモンド組成を有しかつ真のダイヤモンドの微細構造及び物理的性質に近似的、サブストレート物品上の強力に付着した(好ましくは化学的に結合した)純炭素膜を与えることができなかった。

ダイヤモンド構造を有する炭素膜を再現性よく生成させる能力は、ダイヤモンドの強度及び硬度のためだけでなく、極度に低い電気伝導性(すなわち優れた電気絶縁体である)を有しかつあらゆる既知の物質中で最高の熱伝導性を有する(すなわち優れた熱伝導体である)ために、重要な技術的用途がある。これらの性質は炭素原子間の強く、剛性の対称的四面体結合に由来する。この結合は低いフォノン振幅を有する極度に弾性的な格子を生成し、すなわち熱運動が限定された振幅を有し、その結果として、炭素ダイヤモンド固体はあらゆる元素の中で最も低い比熱と高い伝熱温度とを有する。

本発明の方法では、真空に於て、 10^{-8} torr未満に保たれた環境内で、選択されたサブストレート上に炭素薄膜をデポジションさせるために、低エネルギー(約10~300 eV)の、質量選択された C^+ イオンビームを用いる。得られた膜は、オーガー電子分光法(AES)、X線及び紫外線光電子分光法(XPS及びUPS)、原子価単位電子エネルギー損失分光法(ELIS)、K殻イオン化損失分光法(ILIS)及び偏円偏光法によってキャラクタリゼーションすることができる。

シリコン(100)、ニッケル(111)、タンタル、タングステン及び金の表面について、デポジション膜の最初の単一層は炭化物層の形でサブストレート原子に化学的に結合していることが発見された。膜は、デポジションされた次の数層にわたって、中間構造を過って、徐々にダイヤモンド膜構造へ変化する。かかる膜の外層のダイヤモンド膜構造は、上に挙げた分光測定の結果を純ダイヤモンド及び黒鉛の結果と比較することにより、かつバンド構造の計算を行うことによって確認することができる。

本発明の方法によって生成される膜は、一般に不純物を含まず、O₂、化学吸着に対して不活性であり、350℃まで構造的に安定であり、低いスパッタリング収率を有しかつサブストレート表面とのはっきりした界面を有する。

ダイヤモンド膜構造に於ては、オーガースペクトルを有する膜はイオンのエネルギーと量とのある組み合わせについてのみ得られ、その範囲外では他の炭素相が優勢であることが発見された。

本発明の方法は、滑らかな膜表面を保つために飽和のよい差動排気を用いた装置中で、低エネルギーの、質量選択された、活性なイオンビームによって実施される。反応生成物のその場での分析技術によって、成長機構を観察することが可能になりかつかか

る膜のダイヤモンド膜性質を得るための最適条件を決定することが可能になる。

1つの実施態様に於て、本発明の方法は、COガスの電子衝撃によって C^+ イオンを生成させ、関心ある電位に於てイオン源領域から抽出し、高エネルギーへ加速し、質量選択して C^+ を通過させ、かつ高遠中性種を除去するように設計された長い飛行管を通して送る。イオンはサブストレート(膜の)との衝撃直前に減速される。高速ビームを送りかつ集める方が容易である。減速されると、イオンビームは発散する傾向がある。それ故、減速はサブストレートにできるだけ近い位置で(例えば数mmの程度で行うことが最も好ましい。ビームラインの飽和のよい差動排気は、 C^+ イオンへのサブストレートの距離中 10^{-8} torr未満に系の圧力を保つことを可能にする。かかる装置を用いる典型的な実験に於て、 C^+ ビームビーム径は10~1000 nAの範囲であり、1 eVのエネルギーの広がりを持つ0.12 cmのスポットサイズを生ずる。試料は、例えば各実験前に3 keV Ar⁺スパッタリングで滑らかにされかつ900℃に電子ビームアニーリングされた研削(111)表面を有するニッケル単結晶であることができる。

本発明の方法による低エネルギー C^+ イオンビームによって、表面へ化学的に結合されたダイヤモンド又はダイヤモンド膜構造を有する炭素膜をデポジションさせることができる。約20~200電子ボルトの範囲のエネルギーの質量選択された C^+ ビームが原子的に滑らかな表面を衝撃すると、最初の炭素単一層は表面に化学的に結合した炭化物構造として成長する。デポジションが終くと、構造は次の数原子層にわたってダイヤモンド膜構造に発展する。これらの純炭素膜は、同じく密な界面を有する炭

化物結合を通して表面へ効力に接する。炭素デボジットの性質及び膜の生成は炭素オーガーライン形によって密接に追跡することができる。このライン形は化学的環境の指標として働く。

デボジション装置は種々の成分の同時デボジションのための多重イオンビームラインを含むことができる。ビームを、種々の成分からなる膜の同時デボジションのため、又は異種原子の極めて低濃度で膜をドーピングするためにサブストレート上の1点へ集束することができる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の開発及び実施のために用いられたイオンビームデボジション装置の平面図である。

第2図は第1図のイオンビームデボジション装置の展開された側面図である。

第3図は本発明の方法の実施のために通した多重ビーム装置の平面図である。図示した装置は2イオンビーム及び現場表面分析技術用の設備を備えたデボジションチャンバーを含む。この型の装置はサブストレート物品上への2種の異なる化学種の同時デボジションが可能である。

第4図はNi(111)上への炭素デボジションのためのC⁺イオン量及びエネルギーの関数としての相図である。示されるようにC⁺イオン量及びエネルギーの関数としてNi(111)上のC⁺デボジションのためのこの相図を精密に描くために特性C_{1s}オーガーライン形を用いた。領域A、B、及びCはそれぞれスペクトルa、b及びcとして第5図に示してあるAESライン形を示す膜に対応する。最終的なAESライン形(第5d図)は第5c図のライン形からなめらかに変化し、クロスオーバー点への正確な量の割合でをすることができない。従って、第5d図に対応す

る相はこの図(第4図)には示していない。斜線領域は1つの領域から他の領域への転移ゾーンを示す。

第5図はNi(111)上の750V C⁺デボジションについての(a)炭化物から(d)ダイヤモンドへのAESライン形の変化を示す。イオン量は(a) 2.0×10^{12} 、(b) 6×10^{12} 、(c) 9×10^{12} 、及び(d) $> 2 \times 10^{14}$ イオン/cm²である。スペクトル(a)~(c)はコード(Coad)ら、*Surf. Sci.* 25、609(1971)の炭化物及び黒鉛のスペクトルに従って参照されたが、スペクトル(d)はベート(Pate)、*Surf. Sci.* 165、83(1986)のダイヤモンドスペクトルに従って参照された。挿入図は電子ビームへの最小暴露によって得られたNi(111)上のデボジション炭素膜のC_{1s}ラインを示す。これは正確には単結晶ダイヤモンドのC_{1s}ラインである。

第6図は黒鉛及びNi(111)上のデボジションダイヤモンド膜のC_{1s}ライン及び特性エネルギー損失特徴のX線光電子スペクトル(XPS)を示す。

第7図は(a)清浄なNi(111)及び(b) 4×10^{12} 、(c) 9×10^{12} 、及び(d) 3×10^{14} イオン/cm²のデボジション後の同じ表面のH_{1s} (40.8 eV) 紫外線光電子スペクトル(UPS)を示す。黒鉛のスペクトルは(a)として示してある。

第8図は150及び350 eVの電子ビームエネルギーで測定された黒鉛及びNi(111)上にデボジションされたダイヤモンド膜の原子価準位電子エネルギー損失スペクトル(EELS)を示す。構造P1のエネルギーはカシ(Kas)ら、*J. Chem. Phys.* 85、5914(1986)の表1に記載されている。

第9図は黒鉛及びSi(100)上のデボジションダイヤモンド膜のK殻イオン化損失スペクトル(ELS)を示す。K₁特徴

のエネルギーはカシ(Kas)ら、*J. Chem. Phys.* 88、5914(1988)の表1に記載されている。U₁は1LSピークの半高値を示す。

第10図は150 eVに於けるC⁺イオン量の関数としての指示金属サブストレートのオーガーライン強度を示す。グラフの差は異なるサブストレート上での異なる成長速度を示す。S₁及びN₁についての2段階挙動はA₁上で得られる構造と異なる成長機構を示している。

第11図は種々の温度に於けるNi(111)上のアニーリングダイヤモンド膜の炭素及びニッケルオーガーライン強度を示す。段階I (T < 200°C)は非常に低いニッケルラインと高い強度の定常的炭素ラインとを特徴とする。段階II (200°C ≤ T < 400°C)はニッケルライン強度が約200°Cに於て定常レベルへ増加しかつ炭素ラインの強度又はライン形が変化しないことを特徴とする。段階III (T ≥ 400°C)はニッケルライン強度の鋭い増加、炭素ライン強度の鋭い減少及びダイヤモンド形から黒鉛形への炭素ライン形の変換を特徴とする。

本発明の方法の実施のために通した装置は質量及びエネルギー選択並びに高真空性の除去のためのビームラインを有する低エネルギー(約10~300 eV)炭素イオン源及びデボジション中10⁻¹⁰ torr未満の圧力条件下に保たれることができるデボジションチャンバーを含む。本発明の発見に用いられた装置はデボジション膜の現場分光法研究用分析室としても機能するデボジションチャンバーを含んでいた。かかる分析機器の整備は、便利ではあるが、製造装置中には必ずしも必要ではないであろう。

本発明の方法は衝撃イオンのエネルギーの正確な制御を特徴とするデボジション方法である。ビーム速度の変化は付与物であ

り、下記のように関く。最初の3~4層をデボジションさせるためには比較的低エネルギー(約1~75 eV)イオンを用いることができる。気相種はかかるエネルギーに於て最高の付着又は反応係数を有する。次に、追加の被覆層は高いビーム流を得ることができる約75 eVよりも大きいエネルギーでデボジションさせることができ、高いエネルギーは層中での良好な原子の混合を可能にする。かかる方法は固有の成長欠陥の自己アニーリングを可能にする。

本発明を実施するために用いられる1つの特別な装置に於ては、イオンは4段階の差動排気及び中性種ストップを逐って進行しながら、加速され、質量分析され、かつエネルギー選択される。イオンが標的試料に衝突する直前に減速が起こる。用いられたC⁺ビーム流は2~8 eVのエネルギーの広がりをもち0.12 cmのスポットサイズ中で10~100 mAの範囲であり、これらのビーム流は3~4時間にわたって10%以内で安定であった。デボジションチャンバーは35.56 cm (14 in) ベルジャーからなり、被覆されるべき試料はベルジャーの中央の可動式試料ホルダー上に載せられていた。この装置には、AES、UPS、及びXPS用のパーキン・エルマーダブルパス円筒形ミラーアナライザー及び半球形グリッドLEIS光学系が整備されていた。炭素デボジションに先立って、不活性ガスパックリングの反復サイクル及びAES測定で汚染物質COが1%未満になるまでアニーリングすることによってサブストレートを清浄にした。中間イオン量に於ける分光測定を行うために、ビームライン中のゲート弁を閉じることによって、定期的に炭素のデボジションを中止した。用いられたイオン量およびエネルギーの較正方法はカンダ(Kane)ら、*J. Chem. Phys.* 88、5882(1988)中に記載しており、

その記載は参照文として本明細書に含まれるものとする。

サブストレート表面は、デボジションに先立って、 Ar^+ 衝撃 ($10 \mu A/cm^2$) により、かつ高温度 (約 $800^\circ C$) でアニーリングすることによって現場で清浄にされた。用いた装置は、デボジションのキャラクタリゼーションのためにX線及び紫外線光電子分光法 (XPS及びUPS)、オーガー電子分光法 (AES)、及び電子エネルギー損失分光法 (ELS)、並びに分光的標偏光法のような現場での表面分光測定技術のための設備を含む。

本発明の方法の実施のために適した装置は第1図及び第2図に概略示されている。示された装置は表面分析室に付いているイオン加速器を含む。この装置の重要な特徴は質量選択された狭いエネルギーの広がりを有する比較的低いエネルギーのイオンビーム；ビーム源ガスを衝突チャンパー内に入れられないようにするための能率のよい差動排気；及び保護されるべきサブストレート物品を位置決めしかつ清浄にする（例えばスパッタリング及びアニーリングによる）ための手段を有する超高真空 (UHV) 衝突チャンパーである。諸装置の作動によって生成された表面のキャラクタリゼーションのために用いられる現場での分析技術のための装置も全装置の一部として示されている。

第2図は第1図に示したイオンビームデボジション装置の概略の側面図である。第1図及び第2図のデボジション装置を構成する成分はイオン源及びガス入口1；静電式四重極板2；真空ポンプポート3；飛行管用セラミックアイソレーター4；60度セクター電磁石5；ゲート弁6；6度扇形板（高導中性陰極管用）；及びターボモレキュラーポンプステージ7；差動ポンプバフフル及びビームアパーチャーとして動く回転式フラップ8；加速用レンズ9；LEED/AES半球グリッドアナライザー10；

HeI/HeII UPS源11；CMAアナライザー12；のぞき窓13；並びに残留ガスアナライザー (RGA) 質量分光計14である。

この装置の飛行時間 (TOF) 型散乱及び反映測定のためには、LEED/AESアナライザー10の代わりに質量分光計/TOFドリフト管を用いることができかつRGA質量分光計14の代わりに補助質量選択荷ガスイオン散乱源を用いることができる。XPS用X線源は図の平面外のUV源上に置かれる。AES用電子銃はCMS軸上にある。

図示した装置の表面分析室は35.5 cm (14 in) ステンレス鋼製ベルジャーである。分析室は光電子分光法用X線及びUV源 (XPS及びUPS) 及びオーガー電子分光法 (AES) 用電子銃を有する円筒形ミラーアナライザー、低エネルギー電子回折 (LEED) 用180度半球リターディンググリッド、及び四重極質量分光計を含む。飛行時間 (TOF) 型イオン散乱及び直接反映を行うために、質量分光計/TOFドリフト管をLEED光学系の位置に置きかつ補助質量選択荷ガスイオン源をRGA質量分光計の位置に置くことができる。これは30度の散乱及び反映角並びに32.5 cmの飛行路を与える。

図示した装置中のデボジションチャンパーは毎秒500 lのターボモレキュラーポンプ、毎秒250 lの第2イオンポンプ及び液体窒素冷却式クライオパフフルを有するチタン昇華ポンプによって排気される。図示した装置のデボジションチャンパー内の得られたベース圧は $3 \times 10^{-11} \text{ torr}$ である。原子的に清浄なサブストレート表面上への炭素膜のデボジション中、デボジションチャンパーを約 10^{-11} torr 以下の圧力に保つことが好ましい。もしデボジションチャンパー内に約 10^{-11} torr より大きい圧力を生じ

させると、サブストレート表面は酸素、水素、水素気、一酸化炭素、又は他の残留ガス成分によって汚染され、 $12 C^+$ イオンビーム衝撃によるサブストレート表面上のベース炭化物結合炭素層の生成を妨害しかつ多分完全に阻止する可能性がある。さらに、デボジション中のデボジションチャンパー内に約 10^{-11} torr より大きい圧力が生じると、残留ガス成分が脱着しつつある炭素膜中に含有又は捕獲されるようになる可能性があり、かつ膜をダイヤモンド構造の1つへ炭化させる能力に悪影響を与えるであろう。

本開示の目的のためには、サブストレート表面へ適用される“原子的に清浄な”とは被覆されるべき表面が異（すなわち非サブストレート）化学種、特に炭素及び酸素を實質的に含まないことを意味する。もし表面が原子的に清浄であれば、AESのような鋭敏な表面分析技術は吸着した炭素及び酸素のような汚染物質の存在を検知しないであろう。これは、表面上にかかる汚染物質の約0.1原子層未満（又は約 10^{13} 原子/cm² 未満）が存在することを意味する。多くのサブストレートは、スパッタリング及びアニーリングによって処理することによって原子的に清浄な表面を与えることができる。しかし、かかる表面を原子的に清浄な状態に保つにはUHV条件（約 10^{-11} torr 又はそれより良好な条件）が所要である。比較的高いイオン種の到着速度が背景種の到着速度より實質的に大きいならば、幾分高い圧力（例えば、 10^{-11} torr ）でも十分であり得る。これに関しては、デボジションチャンパー内の圧力が約 10^{-11} torr であった実験に於て、約1 eVの C^+ イオン流はシリコン、ニッケル及びゲルマニウムサブストレート上にデボジションされた膜から酸素を排除しなかったことを記憶しておくべきである。この膜中の酸素はAESで観測された。

図示した装置のビームラインはイオン源、レンズ輸送系、質量アナライザー及び減速器を含む。装置はステンレス鋼製であり、銅シールフランジ (copper-sealed flanges) を有するが、イオン源及び質量分析領域ではビトンオーリングを用いる。この装置では、イオン源領域中の約 $1 \times 10^{-11} \text{ torr}$ からデボジションチャンパー内の約 $2 \times 10^{-11} \text{ torr}$ 以下の作動圧力へ減圧するために4段階（第2図）の差動排気を用いる。

イオン源及び質量分析領域はボリフェニルエーテル油を用いる2つの別個の毎秒325 lのオイルトラップ型拡散ポンプで排気される。質量アナライザーの出口及び入口開口（おのおのが幅2 mm × 高さ1.5 cm）が差動排気用バフフルとして動く。6度ベンド（第2図）は毎秒500 lの第2ターボモレキュラーポンプ及び主チャンパー中へビームを入れる直径3 mmの円形開口によって排気される。

試料上方に約1〜300 eVに保たれたイオン化領域をもつコルトロン (Colutron) イオン源によって低エネルギーイオンが生成される。試料は典型的には接地されるが、実際には、系内に適当な電位差が保たれている限り、任意の電位にバイアスされていてもよい。コルトロンイオン源はプラズマ型イオン源であり、狭いエネルギーの広がり（約0.1〜0.2 eV）を有する小サイズ（直径約2 cm）の、強力なビームを生ずる。イオンはイオン化領域から引出しプレート (drawout plate) によって引き出される。イオンは次に2管加速用レンズによって約1500 eV（質量分析のために選ばれた一定エネルギー）へ加速される。図示した装置では、このレンズから下流の全ビーム成分（減速器以外）は慣性的に對して-1.5 kVの電位に保たれる。静電型四重極板が加速用レンズからのビームを受取る。この四重極板はビーム

を磁気アナライザーの入口スリットを通して投射し、同じ四重極双極子が質量アナライザーの出口スリットを出た後のビームを受け取る。この成分は無収差レンズとして機能し、2つの垂直平面内で異なる倍率をもつことができるのでビーム形を円形から矩形(質量分析のため)へ変化した後円形へ戻すことができる。

図示した装置では、質量アナライザーは60度セクター電磁型であり、M/E値は磁石を通る電流を変えることによって選択される。質量アナライザーの真空ハウジングは残りの真空ハウジング及びポンプから電気的に隔離されているのでイオン源に対して約-1.5 keVの電位に保たれることができる。

イオンビームの質量選択は任意の適当な技術によって達成することができる。磁気セクターアナライザーは、典型的に焦点調節が良好でありかつかかるアナライザーには直線偏角が無いためビームからの高速中性種の除去が容易であるので、四重極アナライザーより好ましい。高速中性種をさらに排除するためにイオンビーム装置の出口付近にらせね板を加えることは、幾らかの高速中性種がビームライン中の磁気セクター部分の比較的高い圧力の結果として磁気セクター中を通過するので好ましい。

質量アナライザーの出口から出るイオンビームは出口四重極二重レンズによって再び成形された後、1.5 keVで平行板コンデンサー中を走り、約6度曲げられて視線中性ビームが除去され、除去された中性ビームも質量アナライザーから出る。ビームは最終アパーチャーを過ぎて、サブストレートに近接しかつその前面のデポジションチャンバー内に配置されている減速用レンズ中に入る。この方法で、イオンはサブストレートの近傍で減速され、それによってイオン流は最大となりかつ空間電荷の影響は最小になる。適当な減速器はエンゲ(Engel), *Rev. Sci. Instrum.*, 30、

248 (1959)、N. L. ベスタル(N. L. Vestal), Ph. D. ディサートেশン・ユニバーシティ・オブ・ウター(Ph. D. Dissertation University of Utah), 1975、37頁、及びベスタル(Vestal)ら、*Rev. Sci. Instrum.*, 47、15 (1976)に記載されている。減速用レンズは、既降電位又は指数電位勾配導電方式のいずれかで作動させることができる。前者の方式は34枚の減速プレートの全部を約1.5 kVに保つことにより用いられるが、レンズの出口端に接地電位付近の3枚の可変プレートを置く。イオンフラックスの監視のためにサブストレートモニタビュレーター上に設けたファラデーカップ(直径1.32 cm)を用いることができる。

図示した装置中の全ビーム路長はイオン源から極約まで2.4 mであり、イオン源中で生成された励起種の緩和のため長い減速時間を与える。低質量イオンについては、この緩和のための時間はビームライン中を走る飛行時間(約25マイクロ秒)とイオン源内の滞留時間(約10~30マイクロ秒と概算される)との和である。その中の135 nAがファラデーカップ(0.0137 cm²)中に集められた150 nAビームについて10 μ A/cm²までのイオン流密度が得られた。これは 8×10^{13} イオン/cm²/秒が表面を衝突することに相当する。より典型的には、ファラデーカップ中の60 nA流を用い、3.6 μ A/cm²及び 2.3×10^{14} イオン/cm²/秒を与えた。7 eV未満では、イオン流は急速に減少するが、この値より高いイオン流は急激に増加する。この現象は、7 eV未満の空間電荷影響は最終イオン流に及ぼす限定的影響であることを示唆している。ビームライン中を走る透過は、すべての電位がイオン化領域の電位を参照しているので、最終エネルギーとは無関係である。この電位が変化すると、それと共にすべての他の

電圧が変化する。かくして、イオン化領域の電位を接地サブストレートに対して変えるとき(最終ビームエネルギーを変えるために)、ビーム中のイオンの速度、従って透過特性は変わらない。ビームエネルギーの変化に伴うすべての変化は既降電位減速器中で起こる。

おおよそのビーム流密度プロファイルは、(1)ファラデーカップアパーチャーをビームによって定量化すること、及び(2)表面上に反応性種をデポジションさせかつAESを用い、AES電子ビームを用いて表面を定量化することによって反応したスポットを監視することの2つの方法で得られた。ビーム流は、既降時間の期間にわたって、2 μ A以内で安定である。アパーチャーについての真鍮は、ビーム角発散が減速領域前には1 μ A未満であり、この領域を越えると約6 μ A未満の値まで實質的に増加することを示している。

C⁺イオンビームは、電子衝撃、プラズマ、スパッタリング及び放電源のような種々のイオン源によって生成させることができる。図示した装置では、C⁺イオンは炭素含有ガスを放電領域中へ入れることによって生成される。好ましいイオン源は比較的低いエネルギーの広がりをもつ比較的高いイオン流を与えるイオン源である。狭いエネルギーの広がりを持つ磁気セクター中の比較的大きいスリットを用いて質量アナライザー中へ高いイオン流を送ることができるので望ましい。スパッター源は、典型的には極めて広いエネルギーの広がりをもつイオン流を生ずる。ガスのイオン化に電子ビームを用いるデュオプラズマトロン又はフリーマン型イオン源がより好ましい。かかるイオン源は小さいエネルギーの広がり、典型的には約±1 eVをもつイオンを与える。ダイヤモンド又はダイヤモンド様膜のデポジションのためには、Cn⁺

又はCn⁺(ここでnは1より大きいか1に等しい整数である)のビームが好ましい。かかるビームの生成のための適当なガスには、技術上公知であるように、一酸化炭素及び炭化水素が含まれるが、これらに限定されるものではない。C⁺イオンの生成に適した炭素含有ガスには、一酸化炭素、二酸化炭素及び炭化水素が含まれる。図示した装置では一酸化炭素が用いられた。一酸化炭素ガスの場合に得られるイオンフラックスの典型的な組成はC⁺(78%)、C⁺(18%)及びO⁺(4%)である。個々のイオンは磁気セクターによって流を変えることによって質量選択され、静電レンズを同調させることによって試料領域上に集束される。サブストレート粒子領域は、好ましくは特ガスイオンスパッタリング及びサブストレートの融点のすぐ下の温度に電子ビームアニーリングすることによって原子的に清浄にされる。図示した装置では、3 keV Ar⁺イオンを用い、900℃に於てアニーリングを行った。この清浄操作後の表面両端をチェックするためにはLEISDを用いることができる。好ましくは、原子的に清浄なサブストレート表面の再汚染を防ぐために、デポジションチャンバーは 1×10^{-8} torr以下の圧力に保たれる。

この場合、本発明の方法に適した装置は、イオン源、イオンビーム輸送用加速装置、所望の種のみを透過させるための質量選択能力、ダイヤモンド様膜のデポジションのために所要な低イオンエネルギーを得かつ制御するための減速装置、標的サブストレートアセンブリ、及び好ましくは現場での測定及び制御されたガス導入のための設備をもつ、低圧に保たれたデポジションチャンバーを含む質量選択イオンビームデポジション装置である。

本発明の開発に用いた装置はカング(Kang)ら、*J. Chem. Phys.*, 88(9)、5882 (1988)に記載されている。この装置

は0.1 μm ビームサイズ (約100 eVビームのための) について約500 nA/ μm^2 の典型的な C^+ 流密度を与えた。これは値が7 A/時のデポジション速度に相当する (1の付着率及び3 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ の炭素積密度を仮定して)。かかるイオン流密度は実際の厚さの膜のデポジションのためには小さすぎるがその場での膜生成研究のためには理想的である。この装置のデポジションチャンパー中のベース圧力は 3×10^{-11} torrであるが、イオン源内の圧力は約 10^{-3} torrである。この装置に、付加的ガス (例えば水素) の導入のためにUHV-相容性リーク弁を取り付けた。この装置は、その低いイオン流密度のために厚膜生成用には好適でない基礎的研究装置である。イオンエネルギーを減少させると、ビームプロファイル膨張をもたらす空間電荷の反発のためにイオン流は鋭く減少する。かくして、10~100 eVの範囲のエネルギーに於ける強力なイオンビームの生成には特別に設計されたビームコンフィギュレーションが所要である。

質量選択イオンビームデポジションの主な利益はダイヤモンド模倣デポジションに関与するすべてのパラメーターを制御することができることである。これらの利益を以下に示す。

- (a) イオン源イオン源によって種々の型の含炭素イオン (例えば C^+ 、 C^{2+} 、 C_2^+ 、炭化水素イオンなど) を生成することができ、かつ質量選択によって1種のイオン型のみを選択的に衝突させることができる。
- (b) 炭素イオン及び水素/アルゴンイオンの2イオンビームデポジションが可能である。1種より多くの化学種を与えるために多重ビームを用いることが可能であり、例えば、ダイヤモンド模倣中に膜がデポジションされつつあるときにドーパントを注入することができる。

に限定される。

- (c) 空間電荷制限のため、特に低デポジションエネルギー (約100 eV未満) が含まれるとき、イオン流密度が限定される。図示した装置を用いて得られる最大デポジション速度は約3~5 A/秒 (100 eV以下で1~2 $\mu\text{m}/\text{sec}$) である。本発明の方法は約10 nA/ μm^2 のイオン流密度を与えることができる装置で行われた。かかるイオン流密度は、約3時間の期間で厚1 μm の膜をデポジションさせるのに十分である。
 - (d) 視線デポジションのみが可能である。かくして、この技術を用いて複雑な構造を一概に被覆することはできない。かかる目的にはCVD又はプラズマデポジション技術の方が適当である。
- 第1図及び第2図に示した装置を用いて下記のようにニッケルサブストレート上に炭素ベース膜をデポジションさせた。要するに、CDガスの電子衝撃によって生成された C^+ イオンを同心ある電位でイオン源からとり出し、高エネルギーへ加速し、質量選択して C^+ を通過させ、かつ高速中性種を除去するように設計された長い飛行管を通して輸送した。イオンをニッケルサブストレート標的と衝突する直前に減速した。ビームラインの管のよい真空排気によって、 C^+ イオンへの干渉源中、系の圧力を低い 10^{-11} torr範囲に保つことができる。 C^+ ビーム流は0.12 μA のスポットサイズに於て10~100 nA範囲であり、エネルギーの広がり約1 eVであった。ニッケルサブストレート標的は、イオン衝突前に3 keV Ar^+ スパッタリング及び900 eVの電子ビームアニーリングによって清浄にされた研削 (111) 表面を有するNiの単結晶であった。試料分析のためには、UHVチャンパー内で、オーガー電子分光法 (AES)、X線及びUV光電子分光法 (XPS及びUPS)、及び直接反照 (DR) 分光法

(e) イオンエネルギーが任意の所望な範囲に制御されかつイオンエネルギー分布が比較的狭い。

(d) イオンフラックスを数桁の大きさにわたる範囲 (例えば1 nA/ μm^2 ~1 mA/ μm^2) で制御することができる。

(e) イオンビームサイズを制御することができる。かくして、“直記”のためのマイクロ焦点調節ビームのラスタリングが可能である。

(f) UHV条件 (約 10^{-11} torr) 下に保たれた原子的に清浄なサブストレート上への純炭素膜のデポジションが可能である。背景ガスの制御された導入も可能である。

(g) サブストレート温度を極低温から1000度以上まで変えることができる。

(h) 炭素デポジションに先立ってアニーリング及びスパッタリングを行うための現場でのサブストレート清浄用施設及び表面分析又は他の技術を用いる現場診断が可能である。

(i) 膜を大気に暴露することなくデポジション後のアニーリングが可能である。

質量選択イオンビーム法は“調整された”性質を有する膜を生成させることができる。このことは、所要な特殊パラメーターにより、もう1つのイオンビームデポジション技術によってあるいはCVD又はプラズマのような他のデポジション方法によって供給され得る特殊なデポジションパラメーターを変えることによって達成することができる。

質量選択イオンビームデポジションの欠点には、

- (a) 超高真空設備を含む比較的高価なデポジション装置が所要。
- (b) 現在有効なイオンビームのサイズが小さいので、合理的な時間でサブストレート上を被覆することができる面積が僅かである。

が有効であった。清浄後のニッケルサブストレート表面の全不純物レベル (H、C及びOの合計) はDR分光法で定量するとき単一層の<1%であり、AESではこれらの条件下でCもOも検出されなかった。

典型的な操作方法では、イオンエネルギーを10~30 eVの範囲に固定し、サブストレートホルダー上に載せたフッラデーカップ中で予め決定された C^+ フラックスで清浄なNi表面を照射し、2.5 nAのイオン流では 2×10^{14} イオン/ μm^2 の量を得るために4~5時間の照射時間が所要であった。ビームライン中のゲート弁を閉じることによって一定量間隔でビームを中断し、1.6 keVに於て低電流 (2 μA) 電子ビームを用いてダブルバス円筒形ミラーアナライザーによって微分方式、すなわちdN/dE、でAESスペクトルを測定した。異常並びに不純物の水素及び炭素濃度を監視するために、高度に表面感受性DR技術を用いたが不純物は無視できることがわかった。

Ni (111) 上の75 eV C^+ 量の間接としてのC KLLオーガーライン形の変化を第5図に示すが、電子ビーム損傷過程を最小にするため、低電流 (1 μA) 及び低エネルギー (1610 eV) の電子ビームを助起のために用いた。約 2×10^{14} イオン/ μm^2 の範囲の初期の低 C^+ 量では、ライン形 (第5a図) は炭化物 (Ni_3C) のライン形に対応している。この段階ではデポジットはほぼ1単一層の厚さである。第5b図は約 6×10^{14} イオン/ μm^2 のイオン量に対応するCライン形を示す。この程度のイオン量では、炭素被覆層の3次元成長を期待することができ、食腐-炭素複合層が存在しなければならない。もしこれがその場合であるならば、Cオーガー信号は炭素-炭素及び炭素-金属結合の両方の代表でなければならない。事実、構造(b)と呼ばれる

この置換層に於けるCライン形はクレイグ(Craig)ら、Surf. Sci. 124, 591 (1983) が無定形炭素と遷移金属-炭化物ライン形との中間的組み合わせをもつスパッタリング金属-炭素薄膜について報告しているライン形に等しい。このことは、膜の多層成長が界面に於ける金属-炭素結合に影響を与えないという事実を強調している。さらに炭素デポジションを行うと、第5図及び最後には第5d図に示す構造に似た構造が出現する。AESライン形を純粋なダイヤモンド及び黒鉛試料の既に報告されているスペクトルと比較した。第5c図のライン形はSP²混成「黒鉛」炭素形に似ているが、第5d図のライン形はSP²混成「ダイヤモンド」形の特徴サインであり、これらの両者とも共に幅広いオーガーライン形を有する。第5図の挿入図は電子ビームへの最小の暴露によって得られたNi(111)上のデポジション炭素膜のKLLサインを示、これは正確に単結晶ダイヤモンドのKLLサインである。僅か数分の電子ビームへの暴露後、スペクトルの特徴は第5d図の特徴へと劣化する。C⁺エネルギー及び量の関数として行われた分光測定の結果はカシ(Kaai)ら、J. Chem. Phys. 88, 5914 (1988) 中で十分に論じられており、その記載は参照文として本明細書に含まれるものとする。

炭素膜のO₂、化学吸着及びO⁺スパッタリングは、第5図の構造(a)及び(b)について現場で試験された。化学吸着については、膜を80ラングミュアのO₂に暴露し、その後でAESスペクトルを測定した。結果は(a)上に容易に化学吸着し、炭素AESシグナルの50%減少とNiOの同時生成とがもたらされることがわかった。(d)上では化学吸着は検知されず、又炭素除去も検知されなかった。低エネルギーO⁺スパッタリングの結果は、(a)

が10eV未満でもS=1のスパッタリング収率を有するが、(d)は20~30eVのO⁺エネルギーでも収率はわずか10分の2、3であった。予備的な熱脱着の研究は、(b)型膜は440℃未満で完全に脱着されるが、(d)型膜はそれより少なくとも150℃高い温度まで安定であることを示す。

これらの結果は、Ni(111)上のイオンビームデポジション炭素膜が最初には反応性炭化物層を生成し、C⁺イオンの量が増すにつれて、O₂化学吸着及びO⁺スパッタリングの両方に対して高度に抵抗性の、「ダイヤモンド様」AESライン形をもつ膜へ連続的に変化することを示す。初期の低い量では、AESは、表面が分散した炭化物層で覆われ、各炭素原子は直接Niに結合することを示す。量が増すにつれて、表面の炭素密度は増加し、隣りのC原子へのクラスター化によってC-C結合をもった連続膜が生成し始める。これらのクラスターは幾つかのC-Ni結合によって表面へ化学的に結合されている。後者の性質をもつ膜がエネルギー及び量依存性を有するという事実は入射するC⁺イオンのエネルギーが膜の成長機構及び得られた膜の構造及び性質にとって重要であることを示す。

本発明の方法によって、多量のサブストレート物質上に炭化物結合したダイヤモンド膜をデポジションさせることができる。原子的に清浄な表面をもつように調整することができる任意の固体不揮発性元素状物質はサブストレートとして用いることができる。特に適当なサブストレート物質は、Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Mo、Ni、Si、Sr、Ta、Ti、W、V及びZのような、安定な炭化物組成を生成することが知られている物質である。炭化物結合したダイヤモンド膜は、そうでなければ安定な炭化物を生成することが知られていない元素状サブストレー

トへも成功裏に適用された。従って、本発明の真意によって、金サブストレート物品上に炭化物結合したダイヤモンド膜が生成された。それ故、本発明の方法によるデポジットによる炭化物結合したダイヤモンド膜の受容のためにはCr、Co、Cu、Pb、Mg、Pd、Pt、S₈及びZnは適当なサブストレート物質であると見られる。多元系混合物、合金又は組成物も本発明の方法による膜デポジションのための適当なサブストレートであり得る。

本発明の方法を用いることによって、次の各サブストレート物質：ニッケル、シリコン、金、タンタル、及びタンダステン上に炭化物結合したダイヤモンド膜が生成された。このようにしてデポジションされた炭素膜についての測定は、膜が同一でありかつ膜がその上にデポジションされるサブストレートには無関係であることを示す。サブストレートへの炭化物結合は5種のサブストレートすべてについて明白に確認された。その上にデポジションされた膜がある特別なサブストレートには無関係な、デポジション膜の特性はすぐ下で述べられる。より完全な議論はカシ(Kaai)ら、J. Chem. Phys. 88, 5914 (1988) 中に記載されている。

オーガースペクトル特性 オーガー電子分光法(AES)の結果は第5図に示してあり、これらの結果についてはすでに論じた。これらの結果を要約すると、デポジションされた第1原子層は真の炭化物のAESライン形を有する。ライン形は、デポジションされた次の数原子層にわたってビーム量の増加と共に真のダイヤモンドのライン形へ変化する。

楕円偏光法測定 6300Åの波長に於てかつ結晶に沿った幾つかの異なる角度及び方向に於ける楕円偏光法測定は2.25~2.57の範囲の屈折率を示したが、純ダイヤモンドの屈折率は

2.41である。データのばらつきは楕円偏光計光子ビームに対してデポジション膜のサイズが小さいための不均一な膜厚に起因する。

X線光電子分光法(XPS) Mg Kα X線を用いるXPS測定からの結果は、Ni(111)サブストレート上にデポジションさせたダイヤモンド膜について第6図に示してある。この膜について前にAESを用いて膜がダイヤモンドのライン形を有することを示した。同じ分光システムで測定される、新たに開闢した黒鉛試料のXPSスペクトルもダイヤモンド膜との比較のために第6図に示してある。黒鉛及びダイヤモンド試料の炭素1sスペクトル及び特性エネルギー損失特徴が第6図に示されている。

第6図の炭素エネルギー損失特徴は、F. R. マックフィーリー(F. R. McFeely), S. P. コワルツィク(S. P. Kowalczyk), L. リー(L. Ley), R. G. カベル(R. G. Cavell), R. J. ポラック(R. A. Pollak), 及びD. A. シャーリー(D. A. Shirley), Phys. Rev. B 9, 5268 (1974) によって発表された純粋なダイヤモンド及び黒鉛のスペクトルに従ってP₁と標識されている。発表されたスペクトルの種々の特徴のエネルギー位置はマックフィーリー(McFeely)らの文献の表IIに記載されている。本発明の方法によってデポジションさせたダイヤモンド膜のXPSスペクトルは、下記の方法で純粋なダイヤモンドの発表されたXPSスペクトルと一致しかつ黒鉛と異なっている。

(a) 黒鉛、ガラス状炭素、及び微結晶性黒鉛はP₁と標識された主C1sピークより5~6eV高いP₂と標識された特徴を示す。この5~6eVピークは、本発明の方法によってデポジションさせたダイヤモンド膜又は純粋なダイヤモンドには見られない。

(b) P_1 及び P_2 の振幅で特徴づけられる付加的なエネルギー損失は、F. B. マックフィーリー (F. B. McFeeley) ら、Phys. Rev. B 9、5268 (1974) によって発表されたスペクトル中に示されているように、純粋なダイヤモンド構造と黒鉛構造について明白に異なっている。本発明のダイヤモンド膜についてのこの特徴の最大は P_1 より 32 eV 上にあり、黒鉛試料では 28 eV 上にある。純ダイヤモンドについて報告されている範囲は 31 ~ 34.1 eV であり、純黒鉛については 25 ~ 28 eV である。

これらのエネルギー損失ピークの由来は次の通りである。

P_1 は C 1s 光イオン化ピークである。 P_2 は平面状 SP^2 結合炭素原子の π 型電子 (π プラズモン) のプラズマ振動に基づく。ダイヤモンドは SP^3 配位炭素を含むので、この特徴を示さない。四面体配位炭素のために、 P_2 はバンド間転移であり、 P_1 より 11.3 ~ 12.5 eV 高い所に現われる。 P_3 、 P_4 と P_5 は原子価電子のプラズマ振動から生ずる。本発明のダイヤモンド膜は従来の研究に於ける純粋なダイヤモンドに帰せられる XPS エネルギー損失特徴のすべてを示す。

紫外線光電子分光法測定 (UPS) (a) 清浄な Ni (111) 及び (b) 4×10^{14} 、(c) 9×10^{14} 、及び (d) 3×10^{14} C⁺ イオン/cm² のデポジション後の同表面の H & W によって測定された UPS スペクトルを第7図に示す。黒鉛の UPS スペクトルは第5図に示してある。この黒鉛スペクトルは J. A. テイラー (J. A. Taylor), G. H. ランカスター (G. H. Lancaster) 及び J. H. ラバリス (J. H. Rabalais), J. Amer. Chem. Soc. 100、4441 (1978) によって報告された H & W (40.8 eV) 放射線による純黒鉛の従来の H & W スペクトルと一致して

いる。本発明のダイヤモンド膜の UPS スペクトルは黒鉛のスペクトルとは異なっており、B. B. ペート (B. B. Pate), Surf. Sci. 165、83 (1986) によって発表された純ダイヤモンドのスペクトルと同一である。

本発明のダイヤモンド膜には 3 eV の所にピークがなく、 p 型バンドが無いことを確証している。黒鉛のフェルミ準位から約 4 eV までわたるこの低エネルギーバンドは黒鉛の層に垂直に配向している伝導軌道 (p 型) による。本発明のダイヤモンド膜では、ダイヤモンド構造の SP^3 炭素炭素-炭素結合及び絶縁体特性と一致して、フェルミ準位から離れた占有状態の密度の四みが見られる。

低エネルギー電子回折 (LEED)

本発明のダイヤモンド膜の LEED 測定は膜が無定形又は多結晶構造を有することを示す。

原子価電子エネルギー損失スペクトル (EELS) 150 及び 350 eV の電子ビームエネルギーで測定された黒鉛及び Ni (111) 上にデポジションさせたダイヤモンド膜の EELS スペクトルを第8図に示す。この図にはプラズモン損失特徴が標識してある。 P_1 は 350 及び 150 eV の主エネルギーに於ける弾性散乱ピークである。本発明のダイヤモンド膜の EELS スペクトルは P. G. ルリー (P. G. Lurie) 及び J. M. ウィルソン (J. M. Wilson), Surf. Sci. 65、476 (1977) によって発表された同エネルギーに於ける純ダイヤモンドのスペクトルと完全に一致している。350 eV スペクトルでは、黒鉛中の大きい P_1 ピークがダイヤモンド膜中には全く無いことに注目されたい。このピークは約 7 eV に於ける p 型プラズモン損失特徴によるものであり、 SP^3 混成を有する不飽和炭素系の特性である。本発明

のダイヤモンド膜にこの特徴が全く無いことは SP^3 型結合及びダイヤモンド構造の特性である。150 eV スペクトルでは、大きい P_1 特徴が 6.5 eV に於て見られるが、ダイヤモンドの P_1 特徴はずっと減少されかつ 5.0 eV へシフトされる。ダイヤモンドに於けるこの P_1 特徴はバンドギャップ内の離散準位の電子励起から生ずる。本発明のダイヤモンド膜の、第8図中 P_1 で標識された残りのスペクトル特徴は純ダイヤモンドのスペクトルと完全に一致しており、P. G. ルリー (P. G. Lurie) 及び J. M. ウィルソン (J. M. Wilson), Surf. Sci. 65、476 (1977) によって発表された黒鉛のスペクトルと明白に異なっている。要約すると、EELS スペクトルは本発明の膜がダイヤモンド構造の膜であって黒鉛構造ではないことを確証する。

X線イオン化損失スペクトル (ILS) 500 eV の一次電子ビームエネルギー (E^+) に於ける Si (100) 上にデポジションさせたダイヤモンド膜及び熱分解黒鉛試料の ILS スペクトルを第9図に示す。これらのスペクトルは K 準位炭素電子の原子価バンドギャップよりも上方への励起に於けるエネルギー損失を受けた非弾性散乱電子に対応する。黒鉛では、 K_1 及び K_2 と標識された2つの非常に強いピークが見られる。ダイヤモンドでは、 K_1 が K_2 よりずっと強く、この大きさの差はフェルミ準位付近の空状態の数の差を反映している。ダイヤモンドに於ける K_1 ピークの源は電子ビームの損傷によって生成されるバンドギャップ中の空状態への励起に帰せられた。この ILS スペクトルは、 K_1 のより高い強度以外は天然ダイヤモンドに非常に似ている。 K_1 に於けるこの無視できない強度はダイヤモンド膜の電子ビーム損傷によるものである。この ILS スペクトルはオージェスペクトル及び EELS スペクトル測定のために炭素膜が電子街

壁に暴露された後に得られたものである。要約すると、本発明のダイヤモンド膜の ILS スペクトルは P. G. ルリー (P. G. Lurie) 及び J. M. ウィルソン (J. M. Wilson), Surf. Sci. 65、476 (1977)；及び S. V. ペッパー (S. V. Pepper), Appl. Phys. Lett. 38、344 (1981) によって発表された純ダイヤモンドの ILS スペクトルと一致している。

上述のように、本発明の方法は多重質量選択イオンビームで同時に実施することができる。かかる多重ビーム系は1成分より多くの成分をもつ膜の成長を可能にする。例えば、発育しつつあるダイヤモンド膜を二重ビーム装置中で同時にドーピングして高熱伝導性の半導体を製造することができる。

好ましくは、多重ビーム装置中のビームラインは、比較的高い電流 (約 10 ~ 500 μ A)、低エネルギー (約 10 ~ 5000 eV)、質量選択された、有用なサイズ (例えば直径約 2 cm) のイオンビームを生成する能力がある。このビームを、2種以上の成分からなる膜の同時デポジションのため、又は非常に低い濃度の異種原子による膜のドーピングのために探検上の1つのスポットへ集束することができる。別法では、同じ成分の多重ビームを用いてデポジション速度を増加させることができる。この方法はサブストレート上の純粋な及びドーパされたダイヤモンド膜の成長に限定されるものではなく、SiO₂、SiC、BN 及び混合半導体 (例えば GaAs、InSb など) のような他の膜の成長のためにも使用できると解釈されるべきである。

二重ビームイオンデポジション系は第3図に概略示してある。この装置はプラットホームからなり、プラットホーム上には下記の特徴が置かれている：2種のイオン源 (負イオンモリウムスパッタリングイオン源及び (又は) 正ガスイオン源)、2つの質量

アナライザー偏向磁石、2個のアイソツェル (isozel) レンズ、+イオンビームを測定しかつ偏転するため及び良好な真空状態を保つための設備。この装置は、両方のイオン源からイオンビーム流を生成させ、輸送し、差し向け、かつ減速させてそれらが、横的のバイアスによって、約10〜5000eVの範囲のエネルギーで同時に横的のスポットを衝突することができるよう設計されている。UHVデポジションチャンパー14は試料運搬、試料マニピュレーター、導入装置及び表面分析設備を収容する。

第3図に於て、安全スクリーン1(ワイヤーケージ)が装置のビーム生成部分を包囲しており、ビーム生成部分には、イオン源2、抽出器及びアイソツェルレンズ3、アセラセ板4を有するポンプ"U"、ポンプ"U"の下に置かれた300#/秒のターボモレキュラーポンプ5、偏磁石6、ペロー7、120#/秒イオンポンプ8が下に置かれている真空室、排気制限ビームセクターアパーチャー9、層層自在のファラデーカップ10、x-yアセラセ板11、アイソツェル集束用レンズ12、及び減速絶縁体13が含まれる。適当なパラメーターの選択を含む開発研究のためには、超高真空デポジションチャンパー14に、好ましくは現場表面分析技術のための手段を装備する。

セシウムスパッタリングイオン源はほとんどのスパッタリング可能な元素のイオンを生成させることができる。このスパッタリングイオン源はイオン化されるべき元素でつくられたまたは被覆された陰極と同軸の熱タングステンヘリックス上で表面イオン化によって生成されたセシウムイオンを用いて陰極自体からのスパッタリングを誘起させる。H⁺、アルカリ及び遷移金属、及び非金属(C⁻、B⁻、P⁻、As⁻、S⁻)が日常的に生成されている。H⁺ビームは、チタン金属陰極をH₂ガスで負荷し、次にこの陰

極をイオン源中で用いることによって生成された。これらの陰イオン源の1つは気体分子のイオン化及び正イオンビームの生成のために電子衝撃源と交換可能である。この方式で用いられるとき、ビームライン電圧は正イオンの輸送のために逆転される。このイオン源は、十分な蒸気圧を有するほとんど如何なる化合物からも正の原子状及び分子状イオン(C⁺、CH₃⁺、C₂H₅⁺などのような)のビームを生成させることができる。

図示した装置では、各イオン源を300#/秒のターボモレキュラーポンプで排気する。ゲート弁を用いてこれらのポンプをイオン源から隔離する。

各イオン源用の抽出器-アイソツェルレンズアセンブリは、好ましくは、イオン源から出るイオンビームを最大約24keVへ加速しかつビームをインジェクション磁石を通して排気制限ビームセクターアパーチャー上へ集束させるように配置されている。このアセンブリは好ましくはすべて金属及びセラミック製であり、約300°Cに焼くことができる。高圧電源は、最も好ましくは、デポジション中金ビームエネルギーが変化しないように高度に調節される。抽出器-アイソツェルレンズの後に静電式偏転具を取りつけて排気制限ビームセクターアパーチャーでの正確なビームの位置決めを達成を助ける。偏向磁石は±30°に於て質量エネルギー積ME/Z²=1.8〔ここでM、E及びZはそれぞれ粒子の質量(amu)、エネルギー(MeV)及び電荷である〕を有する。少なくとも約30の質量分解能が得られるべきである。

大真空室にはイオン源からのイオンビームを測定し、減速絶縁体及び横的スポットへ差し向けかつ集束するための機器が入っている。図示した装置には、真空室の入口に2個の排気制限ビームセクターアパーチャーが設けられている。真空室内にはビー

ム強度を測定するために2個のファラデーカップが設けられている。ファラデーカップは、2ビーム注入を開始又は停止させるために同時に、あるいは単一ビーム試験時には個々に除去又は挿入できるようにになっている。室内の2個のx-y静電式偏転具は各ビームを横的上の同一スポットへ差し向けることを助ける。静電式アイソツェルレンズは各ビームが排気制限ビームセクターアパーチャーから発散するとき横的に集束させる。室内のすべての成分はそれぞれの位置を調節するための別々の手段で個々に取り付けられている。真空室は120#/秒のスパッター-イオンポンプで排気される。真空室及びその成分はすべて金属及びセラミック製であり、長時間300°Cで真空ベークングすることができる。図示した装置では、減速絶縁体は長さ約6.35cm(2.5in)でありかつ減速の集束効果を最小にするため入口及び出口に高透明性グリッドを取り付けてある。

デポジションチャンパーは標準UHVチャンパーでよく、精密マニピュレーター上に取り付けられた試料ホルダーを収容する。このチャンパー内には、XPS、UPS、AES、LEIS、SIMS、TOFイオンスパッタリング及び反照分光測定、並びに不活性ガスイオンスパッタリングのような種々の現場表面分析機器用のポートを設けることができる。図示した装置では、300#/秒のイオンポンプ及びチタン昇華ポンプで排気を行う。全チャンパーは、UHV(約10⁻¹¹ Torr未満)状態を達成するために約300°Cでベークングすることができる。

ブロードビーム(直径約2cm)高イオン流(約10〜500μA)低エネルギー(約10〜5000eV)イオン源及び電源を含む適当なビーム生成装置はナショナル・エレクトロスタティク・コーポレーション(National Electrostatic Corporation)

(ミッドルトン、ウイスコンシン53562)から入手可能である。イオンビームラインは、好ましくは加速レンズ、質量選択用磁気セクター、減速レンズ、ラスタリングのための手段、圧力計、ポンプ、電源などを含む。

適当なデポジションチャンパーはパーキン-エルマー・コーポレーション(Parkin-Elmer Corporation)のフィジカル・エレクトロニクス・ディビジョン(Physical Electronics Division)(ホルダー、コロラド80302)から入手可能である。これはモデル44ULチャンパー、モデルTNB-Xポンピングウェル、モデル04-745リニヤートランスポートシステム、及びモデル214-011チタン昇華ポンプを含む。

適当な試料導入及びマニピュレーション装置はクルトJ. レスカー・カンパニー(Kurt J. Lesker Company)(クレアトン、ペンシルバニア15025)から入手可能である。これはモデルV2HPT225高精度試料トランスレーサー、モデルSG-0400MC鋼シールドボンネット付ステンレス鋼製ゲート弁、及びモデルVZVPZ38、VZVPZ100及びVZVPZ150ビューポートを含む。

適当なガス導入装置もクルトJ. レスカー・カンパニー(Kurt J. Lesker Company)から入手可能である。これはイオン源中へ及び主デポジションチャンパー中へもガスを導入するためのモデルMD6微細制御リーク弁を含む。

2ビーム装置は2成分化合物(例えばBN、SiC、SiO₂)又は多層化合物のデポジションが可能である。2ビームデポジション装置はH⁺又はAr⁺と共に炭素の同時デポジション並びに同時ドーピングの可能性も見込んでいる。

絶縁体上へのデポジションを企図するとき、固有の電子源が無

い場合、荷電粒子の衝突による表面帯電が問題を起こす可能性がある。プラズマ放電は常に中和用に有効な十分な電子を有する。イオンビームデポジション方法では、熱フィラメントから電子流を提供することによって表面中和を行うことができる。

第1図及び第2図に示した比較的低位オン流を用いる研究はダイヤモンド薄膜成長の精密なパラメータータを得るために限り向けられたものである。このデータは、ダイヤモンド薄膜の生成及び成長に関する物理的及び化学的機構のより良い理解を得るため及び膜成長方式の確立のために用いられた。これらの研究に於ては、質量選択イオンビームデポジション技術の独特の特徴のほとんどが利用される。装置性能を示す実験結果の簡単な要約を以下に示す。より詳細な実験結果の議論はカング (Kang) ら、*J. Chem. Phys.* 88, 5882 (1988)、カシ (Kasi) ら、*J. Chem. Phys.* 88, 5914 (1988)、カシ (Kasi) ら、*Phys. Rev. Lett.* 59, 75 (1987)、及びラバレイス (Rabalais) ら、*サイエンス (Science)*, 239, 623 (1988) に記載されており、これらの記載は参照文として本明細書に含まれるものとする。

第1図及び第2図に示した装置は種々の成長段階に於ける膜の化学的性質の現場診断のための手段を含む。種々の C^+ イオン量での膜生成が種々の表面分析技術 (AES, XPS, UPS, ELS, ILS など) を用いて研究された。幾つかの逐次成長段階：炭化物、中間体、黒鉛、及びダイヤモンド成長段階が検出された。第5図は種々の成長段階のオーガーライン形を示す。その後のパラメータータ研究はこれらの結果に基づいたものである。

1~300 eV の範囲の種々の C^+ イオンエネルギーについての室温に於ける膜生成が研究された。かくして得られたデータか

ら、イオンエネルギー-イオン量関係が決定された。約30~100 eV のエネルギーの炭素イオンはダイヤモンド膜生成に一般に有効であることが発見されたが、これより低いエネルギー及び高いエネルギーでは、各段階の生成に相当に高いイオン量が重要である。最終のダイヤモンド構造は約20 eV 未満のエネルギーでは得られなかったが、これはイオンの運動エネルギーの重要な役割を強調している。炭化物から黒鉛への転移について得られた“相図”を第4図に示す。

デポジション膜の最初の単一層は、サブストレーットのニッケル (111)、シリコン (100)、多結晶性タンタル、タングステン、及び金を形成するサブストレート原子に化学的に結合した炭化物層の形態をとる。膜層は徐々に次の数層のデポジション層を通して、中間的構造を経てダイヤモンド構造へ変化する。この様なダイヤモンド構造は、スペクトル法により測定した結果を、純粋なダイヤモンド及びグラファイトについての結果と比較することにより確かめられている。 C^+ イオン量対 C^+ 運動エネルギーとして表現された第4図中の相図は異なる構造の領域を示す。ダイヤモンド構造の生成のための最適 C^+ エネルギー範囲は約30~175 eV である。10 eV 未満では最終的ダイヤモンド構造が得られず、又、約180 eV を越えたとこの最終的構造を得るために所要なイオン量が急増する。オーガー深さプロファイルは膜が不純物を含まないこと及び膜-サブストレート界面が鮮明であることを示す。膜は O_2 化学吸着に対して不活性でありかつ低いスパッタリング収率を有することがわかった。

種々のサブストレートの物質上での膜成長が研究された。ニッケル (111)、シリコン (100)、及び多結晶性金について同じ定性的挙動が検出されかつ精密に研究された。タンタル、タ

ングステン及びゲルマニウムの表面上で同じ挙動が得られるようである。膜の探査のために最も重要であり得る鮮明な炭化物界面はそのバルクでの炭化物が知られていないサブストレート上でも検出された。第10図に示される C^+ 量による種々のサブストレーットのオーガー強度の減衰挙動はサブストレートの性質が炭素膜の機構及び成長速度に影響を及ぼすことを示している。 C^+ デポジション中約 2×10^{-10} torr の水系背景圧下での膜生成が研究された。水系圧の膜生成への顕著な影響は検出されなかった。さらに、約0.5~1.5 eV のエネルギーの H^+ による同時衝撃は膜形成結果の検知できる変化を起こさなかった。

多くのCVD法ではダイヤモンド薄膜のデポジションのために水系を用いるので、本発明の方法によって行われるデポジション中の水系の存在の影響を知るために実験を行った。水系はデポジション膜中に含まれなかったため、低エネルギー C^+ が表面から化学吸着されていた水系を追い出すと思われる。ほとんどの残留ガスについてはそうではないので、本質的に純粋な炭素 (又は他の単一化学種) 膜が所望ならば、デポジションチャンバーは水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素及び窒素のような化学種を実質的に含んでいてはならない。一般に、デポジションチャンバー内の炭素、酸素、及び (又は) 窒素を含む残留ガスの合計分圧は約 10^{-10} torr 未満、より好ましくは約 10^{-11} torr 未満でなければならない。

Ni (111) 及び金上のダイヤモンド薄膜のデポジション後の洗純も行った。ニッケルサブストレート上のダイヤモンド薄膜は洗純下で不安定であることがわかった。AES分析は洗純前のデポジションしたままの膜についてはサブストレートのシグナルを検出できなかった。200℃に於て、ニッケルのオーガーライン

が現われた。これは幾らかのNi-C相互拡散又は膜の再結晶及びアイランド生成による可能性があると思われる。ニッケル中の炭素の溶解が、400℃を越える温度に於けるニッケルLMM強度の増加及び炭素KLLライン強度の減少によって検出された。Cオーガーライン形の炭化によって観察される黒鉛転移がこの溶解に付随していた。金サブストレート上では、875℃の温度に於ても炭素の溶解は見られなかった。600℃よりも高い温度に於てのみ顕著な黒鉛転移が生じた。

膜の熱 O_2 による攻撃並びに種々のエネルギー (約10~300 eV) の種々のイオン種 (O^+ , Ne^+ , Ar^+) によるスパッタリングに対する抵抗が研究された。本発明の方法で得られたダイヤモンド薄膜は、黒鉛又は炭化物膜とは異なり、 O_2 化学吸着に対して不活性であることがわかった。イオン種によるスパッタリング収率は、ダイヤモンド薄膜では炭化物膜又は未被膜のサブストレート物質の収率より少なくとも3倍低かった。

炭素デポジションの性質及び膜の生成は炭素オーガーライン形によって密接に追跡することができる。これらのライン形は化学的環境の指標として働く。Ni (111) 上の C^+ 量の関数としての炭素KLLオーガーライン形の変化を第5図に示す。約 2×10^{11} ~ 3×10^{11} イオン/cm² の範囲の初期 C^+ 量では、ライン形 (第5a図) は炭化物 (Ni₃C) のライン形に対応する。デポジションはこの段階ではほぼ1単一層の厚さである。第5b図は約 6×10^{11} ~ 8×10^{11} イオン/cm² の量に対応するライン形を示し、この場合には金属-炭素複合物層及び3次元炭素被覆層が成長し始める。さらに C^+ デポジションを行うと、第5c図及び第5d図のスペクトルを特徴とする構造が生ずる。第5c図のライン形はSP² 混成黒鉛のライン形に似ているが、第5d図の

ライン形は SP^2 混成ダイヤモンドの特性的サインである。スペクトルの低エネルギー部分ではダイヤモンド両素体と黒鉛両素体との間の相違はさらに一層顕著である。黒鉛のスペクトルは約 80 eV と約 110 eV に、ダイヤモンドスペクトルには無い2つのピークを示す。

C⁺ イオン量及びエネルギーの関数としての $N(111)$ 上のC⁺ デポジションの炭素相関を描くために特性炭素オーガーライン形を用いた。この相関を第4図に示す。AESライン形(第5図)は第5a図のライン形からスムーズに変化し、交差点に対して正確な量を割当てることはできない。従って、第5図に対応する相は第4図には示されていない。 10 eV 未満のイオンエネルギーでは、炭素ライン形は第5図の最終的構造へ完全には変化しない。 $35\sim 175\text{ eV}$ の範囲では、転移はエネルギーにはほとんど無関係である。これはダイヤモンド膜デポジションのための最適エネルギーである。約 180 eV より大きいエネルギーでは、異なる相を得るために必要なイオン量が急増する。この領域では、C⁺ イオンによる自己スパッタリング、格子損傷及び透過の重要性の増加がこの現象の原因と考えられる。 $Si(100)$ 及び金表面上への炭素デポジションでは、第5図に示した転移と同じ転移を得るために必要なイオン量は $N(111)$ 上に於けるよりも高かった。この型のサブストレート表面のこの感度は、密接な炭化物の表面との整合(registry)から生ずると考えられる。

準安定状態で物質の膜をデポジションさせるためには低エネルギーイオンビームを用いることができる。イオンビームによってデポジションされるエネルギーは局所的な過渡的"サーマルスパイク"をもたらす。この高エネルギー含量領域はエネルギーの消

を衝撃する2ビームを用いることによって達成される。一方はダイヤモンドをデポジションさせるために用いられるが、他方はドーパントを供給する。ドーピングのレベルはビーム中のイオン流を調節することによって制御することができる。ダイヤモンド構造中の SP^2 混成結合を破壊しないように低エネルギーを用いることが好ましい。別法では、サブストレート付近にドーパントの容器を置き、容器を加熱してドーパント蒸気がイオンビームからの炭素イオンと同時にサブストレート上にデポジションするようにする。

半導体ダイヤモンドは、その大きいバンドギャップ、高いキャリア移動度及び飽和速度、高い降伏電界、放射線硬度、及び卓越した熱伝導率のために集積回路用の魅力的な材料である。これらの性質は 1000°C 以上の温度に於て作動することができる超高温集積回路の可能性を示唆する。恐らく最も直接的な用途はミリメートル級電力増幅器及び発振器の分野である。しかし、他の重要な潜在的用途は高速データ処理回路、スーパーコンピュータ、及び高温センシングである。

ダイヤモンドは大きいバンドギャップをもつことが知られており、シリコン及びゲルマニウムのバンドギャップはずっと小さい。かくして、ダイヤモンドベース半導体は温ばれたドーパントの導入によってエネルギー準位の位置を調節するより良い機会を与える。このことは、高周波に於ける改良された性能がかかる半導体で得られることを意味している。ダイヤモンド中の電荷キャリアの移動度は、半導体と同様に、かつほとんどの金属とは異なり、非常に高く、移動度は温度の増加と共に増加する。

ダイヤモンド中のドーパントイオン化エネルギーは典型的には 0.3 eV 付近である。かくして、室温に於てはドーパントの小分

量によって急激に消滅して固体になると思われる。この結果、デポジション物質は、サーマルスパイクが消滅した後には持続している動起された準安定状態中に捕獲される可能性がある。例えば、本発明の方法を用いることにより、炭素イオンを用いてかかる準安定状態(すなわちダイヤモンド)で炭素膜をデポジションさせた。シリコン、硼素、炭、砒素、及びゲルマニウムから同様な準安定性物質を製造することができると思われる。

イオンビームは小さい穴、アパーチャ、通路などの内部へのダイヤモンド膜のデポジションに理想的に適している。直径は非常に小さいが長いアパーチャ中へイオンビームを差し入れることができる。例えば、本発明の方法を用いて直径 $0.782\text{ }\mu\text{m}$ ($0.0301\text{ }\mu\text{m}$)、長さ $254\text{ }\mu\text{m}$ (1 in)の穴の内面にダイヤモンド膜をデポジションさせた。炭素イオンの換りか穴を塗り抜けて反対端から出たが、ビームには十分な発散があるので、イオンはアパーチャの壁を衝撃し、ダイヤモンド膜で壁を被覆する。

ダイヤモンド薄膜は極低温用途に於ける迅速冷却のために用いることができる。例えば、超導の冷凍は、液体窒素又は液体ヘリウム温度に冷却された銅ブロック上へ超導材料を急速に押しつけることによって典型的に達成される。これには少なくとも2つの問題がある。第一に、銅ブロックには不良伝導体である酸化銅被膜がある。第二に、酸化銅及び銅合金の熱伝導性によって熱散逸が制限される。これら両方の制限は、銅ブロック中に小さい孔をあけ、ブロック及び孔の内面をダイヤモンド膜で被覆することによって克服することができる。表面に沿って横方向に、及び銅のバルク中へ垂直に両方向の熱散逸も容易になる。

上述したように、ダイヤモンド膜をドーピングして半導体にすることもできる。このことは、好ましくは同時にサブストレート

準半導体イオン化されない。結果として、室温に於て作動するダイヤモンドデバイスはバルク半導体の抵抗とトンネル的接点の抵抗の両方のために高い直列抵抗を示す。効率のよいドーパントイオン化には約 500°C を超える温度が必要である。この高温作動要求はどんなダイヤモンドデバイスプログラムの場合でも最初に考慮されなければならない。シリコンについて開発された多くの技術(例えばPSG、アルミニウム金属化など)はダイヤモンドには不適当のように思われる。ダイヤモンドベース集積回路が実用化される前に、パッケージング、レベル間誘電体、金属化、及び接点技術の進歩がなされなければならない。高温作動が必要だということはダイヤモンドデバイスの究極速度が依然として問題であることを意味する。事実、しばしば引用される高い移動度値(例えば $2000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)は室温で得られる。高温値はこれより小さくなるはずである。しかし、高温に於ける降伏電界が良好であることが示されておりかつ過渡性ベーストランジスタの高温作動が示されている。

ダイヤモンドのドーピングは重大な問題である。イオン注入はアニーリングすることができない欠陥をもたらす。ある条件下では、これらの欠陥はドナーとして作用し、その結果はp型天然ダイヤモンドでトランジスタを製造するために用いられている。マイクロプラズマCVD成長中のドーピングは炭素及び硼素の両方について示された。金、ニッケル及びタンガステンを含む種々の物質でショットキー接点を作られた。これらの中で最も重要なものは、金属自体の熱安定性が高いため及びおそらくダイヤモンド-タンガステン界面で炭化物が生成することからも、明らかにニッケル及びタンガステンである。低圧化学蒸着(LPCVD)二酸化珪素は非常に低い表面状態密度を生じ得ることが示された。こ

の結果はダイヤモンドMOSFETの開発にとって重要である。

ニッケル上のダイヤモンド膜は高温用途には不適当であることが見いだされた。技術的根拠でシリコンが好ましい。これは、主として広範な結晶成長及び製造技術が既に存在しているためでありかつシリコンの保護的酸化物がニッケルよりも高温作動をより信頼できるものになっているからでもある。シリコンサブストレートはむしろダイヤモンドとの格子適合が悪く、これらの格子は3ダイヤモンド格子定数と2シリコン格子定数の共通期間を有する。このことは、界面が相当の欠陥をもっている、バルクのエピタキシャル物質中に空がないのでエピタキシャル成長の可能性を意味する。本発明の方法でSi(111)表面上にデポジションさせたダイヤモンド膜の予備的X線回折データはダイヤモンド格子がシリコン格子へエピタキシャルに配向していることを示す。GaAsエピタキシャルトランジスタ及びMOSFETのために用いられる非平面状デバイス構造は最も容易にダイヤモンド膜技術へ移行されると思われる。さらに、あらゆるエピタキシャル技術を用いて透過性ベーストランジスタを製造できるとも考えられる。かかるデバイスは0.25 μm の立証された分解能と0.05 μm の重合精度とを有する既存の直記式電子ビームリトグラフイー方法によって製造することができる。金属化、LPCVD酸化物及び窒化物、LPCVDタンダステン、イオン振動蒸着 (ion assisted evaporation)、スパッタリング及び反応性イオンエッチングのための装置が有効である。

本発明の低エネルギー、室温、質量分析付きイオンビームデポジション方法は種々のサブストレート上に化学的に結合した膜を生成することが示された。かかる膜は結晶性、多結晶性又は無定形である。本発明の方法は化学量論的膜を形成するための量依存性

デポジション方法を含む。しかし、本発明の方法は非化学量論的膜を形成するためのデポジション方法としても用いられる。かかる膜は固有の不純和原子価のために高度の反応性を示す可能性があり、従って種々の反応のための優れた触媒となり得る。

種々のサブストレート上へのダイヤモンド膜のデポジションは従来得られなかった多くの物品の製造を可能にするであろう。より経済的かつより耐久性の工作機械及び他のナイフ及び外科用メスのような切削用工具はかかる物品の切削面へダイヤモンド膜を適用することによって製造することができる。電気データ記憶媒体、航空機の窓、及び光学レンズなどは、もしダイヤモンド膜で被覆されるならば、より耐摩耗性になるであろう。ダイヤモンド膜で被覆されたシリコン又はニッケルのような他のサブストレート物質は高密度集積回路及び高電力半導体の製造に用いることができる。例えば、ドーパントを加えることによってダイヤモンドに半導体性を与えることによって、ダイヤモンドからトランジスタを製造することができる。かかるトランジスタはマイクロ波周波数に於て高電力シグナルを放電することができる。

本発明のデポジション技術を用いることによって、典型的には反応しない元素からコンパウンド薄膜を製造することができる。本発明の方法を、炭素、シリコン、銅、ゲルマニウム、硫黄、セレン及びガリウムの準安定相を生成させることができる。

本発明の方法は、立方晶系 (ダイヤモンド様) 炭素並びに層状酸化炭素 (黒鉛様) のデポジションのために用いることができる。酸化炭素の立方晶形はダイヤモンド自体を構成することが知られている。立方晶形への転移のための活性化エネルギーはイオンビームエネルギーから誘導される。低エネルギー (約1~150 eV) N^+ イオンによる炭素の酸化がデポジションルートである。

本発明の方法は、質量選択された陽イオンを用いることによる ZrB_2 , AsB_3 及び TiB_2 のような硬い化合物薄膜のデポジションにも適用可能である。

本発明の方法は、種々の金属の炭化物の薄膜の製造に用いることができる。これらの金属には、それらに限定されるものではないが、シリコン、炭素、ゲルマニウム、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、ベリリウム、アルミニウム、イットリウム、インテルビウム、セリウム、ニッケル、タンダステン、タンタル、チタン、及びカルシウムが含まれる。

本発明の方法は、個々の成分の多段階デポジションによる“ゼオライト様”物質膜の製造に用いることができる。例えば金属酸化物のアルミニウム及び珪素による逐次衝撃は酸素鎖をもちたすことができかつランダムな金属酸化物微結晶を表面上に生成させることができる。

この方法は、公知の同族体の薄膜間の中間の性質をもつ薄膜の生成に用いることができる。

本発明の方法は、ゲルマニウム上の炭化物のような、熱エネルギーではサブストレートに対して反応性を示さない物質上への薄膜のデポジションに用いることができる。イオンビームの並進エネルギーが反応障壁の克服に用いられる。

本発明のデポジション方法は、デポジションさせるべき特別な化学手段の膜を、それらが典型的には反応しないサブストレートへ化学的に結合させる状態で用いることができる。このアイデアは、膜-サブストレート界面に膜物質自体ではなく原子の単一層を生成させるということである。この化学種は、サブストレート表面原子を膜物質自体の下層へ化学的に結合させる能力で選択されなければならない。

本発明のデポジション方法は、衝撃用化学種の化学的反応性を物理的運動量移動と組み合わせる。膜組成に対して真鍮の他のすべての化学種の結果的な除去が例えばプラズマ曝露に関する有害な表面変性を減少にするのを助ける。

コーティング表面を調整するには膜の良好な接着を保証しかつ不純物の吸着を防止しなければならない。原子核膜での清浄性は低エネルギーで作動する低質、反応性イオンビームの使用によって可能になる。最も好ましくは、イオン振動ビームはデポジション物質自体のイオンからなる。

本発明の方法は、サブストレート上へ膜をデポジションさせ、次にサブストレートを溶解又は除去することによるフリー・スタンディング (free-standing) ダイヤモンド膜の製造に用いることができる。

超高真空条件が好ましいが、高フラックスでは、より高い圧力でも、高フラックスに於てはビーム自体が表面を原子的に清浄に保つことができる。

本発明の方法は、単結晶シリコン上にエピタキシャルダイヤモンド層を、結晶粒をシリコンの結晶粒と整合させて成長させるために用いることができる。

イオンビームデポジションは炭素イオンビームに対してはほぼ垂直に置かれた表面上へのデポジションに最も直接に適用可能であるが、かかるビームの固有の発散を用いて複雑デポジションでは直接被覆できない物品の表面を被覆することができる。もし発散性イオンビームを表面の近傍へ差し向けると、ビームからのイオンはそれでも表面上に衝突して所望の薄膜を与えることができる。イオンビームに所要の発散度を与えるために流注器を特別に調節することができる。

以上の記載は、米国特許法の要求によって、例示及び説明のために本発明の特別な実施態様に向けられた。しかし、当業者には明らかなように、本発明の範囲及び精神から逸脱すること無く、記載した方法及び組成物の多くの変更や変換が可能である。添付の請求の範囲はすべてのかかる変更や変換を包含すると解釈されるべきである。

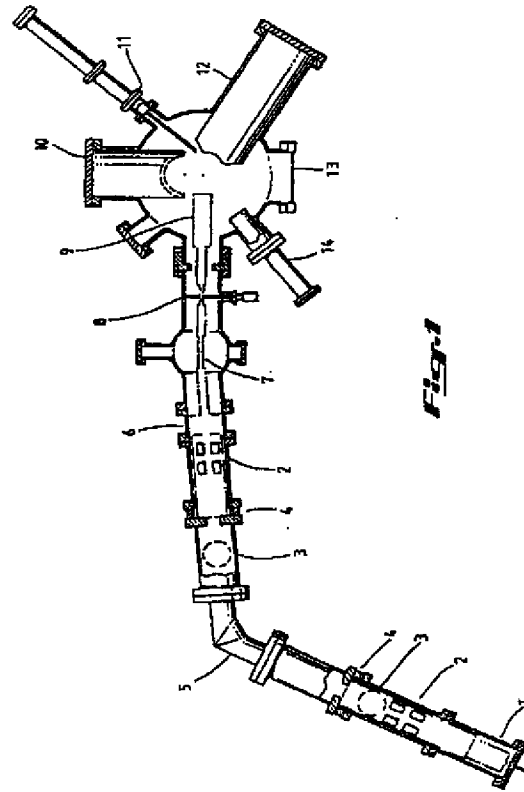


Fig. 1

浄室 (内容に変更なし)

浄室 (内容に変更なし)

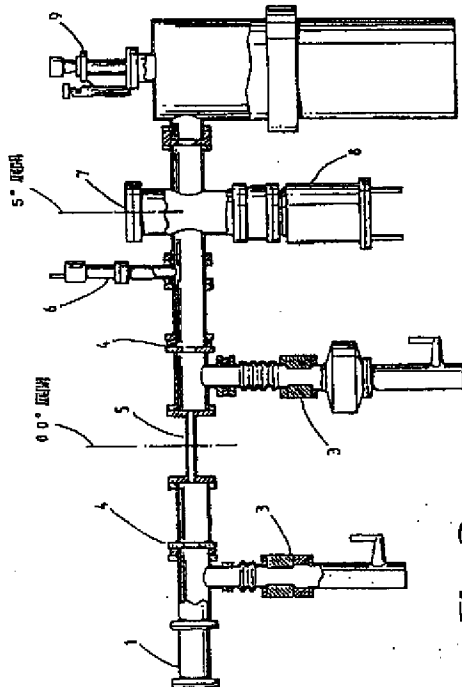


Fig. 2

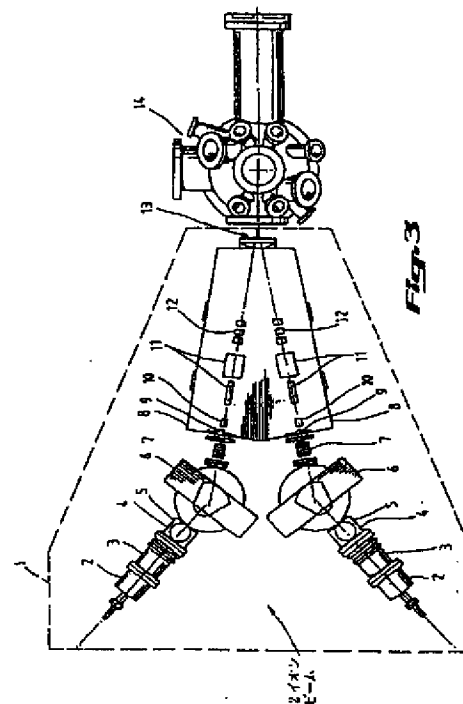


Fig. 3

淨書(内容に変更なし)

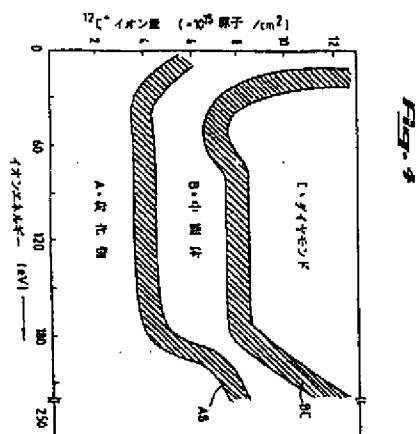


Fig. 4

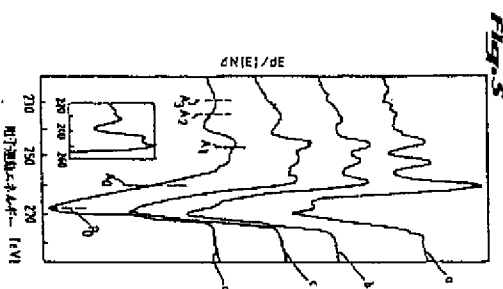


Fig. 5

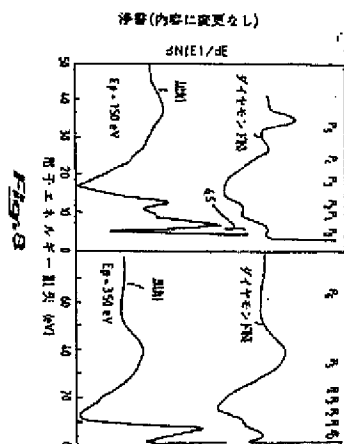


Fig. 6

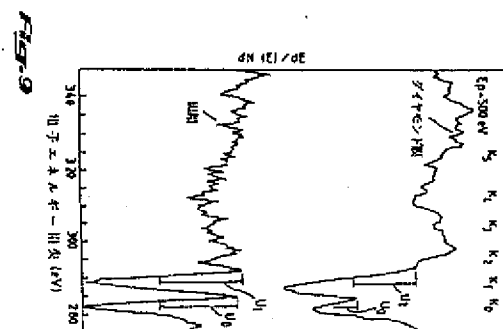


Fig. 7

淨書(内容に変更なし)

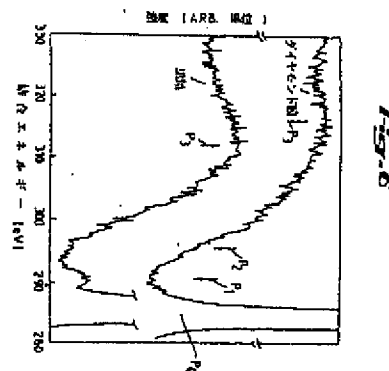


Fig. 8

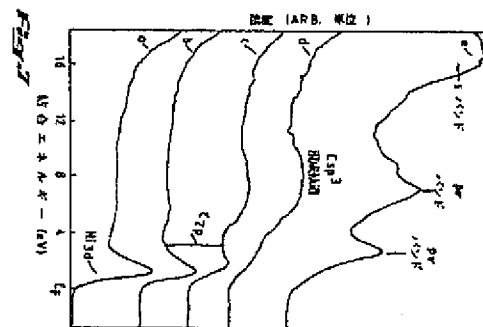


Fig. 9

淨書(内容に変更なし)

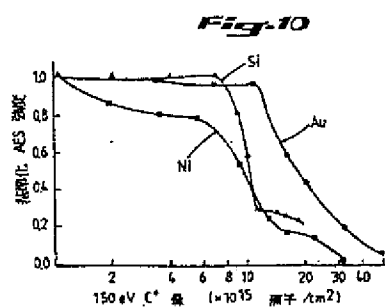


Fig. 10

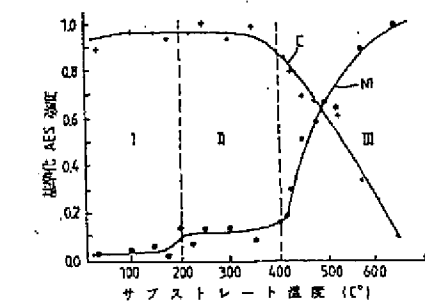


Fig. 11

- 1.12. - 7/2011
月 日

平成 年 月 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 PCT/US88/02225

2. 発明の名称 **ダイヤモンド膜のデポジション方法**

3. 補正をする者

事件との関係 出 贈 人

名 称 ユニヴァーシティ オブ ヒューストン
ユニヴァーシティ パーク

4代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話 (代) 233-8741

氏 名 (5995) 丹理士 中 村

5.補正命令の日付 平成1年11月7日

6. 補正の対象

による
 2. 第2文の「
 3. 第3文の「
 4. 第4文の「
 5. 第5文の「
 6. 第6文の「
 7. 第7文の「
 8. 第8文の「
 9. 第9文の「
 10. 第10文の「
 11. 第11文の「
 12. 第12文の「
 13. 第13文の「
 14. 第14文の「
 15. 第15文の「
 16. 第16文の「
 17. 第17文の「
 18. 第18文の「
 19. 第19文の「
 20. 第20文の「
 21. 第21文の「
 22. 第22文の「
 23. 第23文の「
 24. 第24文の「
 25. 第25文の「
 26. 第26文の「
 27. 第27文の「
 28. 第28文の「
 29. 第29文の「
 30. 第30文の「
 31. 第31文の「
 32. 第32文の「
 33. 第33文の「
 34. 第34文の「
 35. 第35文の「
 36. 第36文の「
 37. 第37文の「
 38. 第38文の「
 39. 第39文の「
 40. 第40文の「
 41. 第41文の「
 42. 第42文の「
 43. 第43文の「
 44. 第44文の「
 45. 第45文の「
 46. 第46文の「
 47. 第47文の「
 48. 第48文の「
 49. 第49文の「
 50. 第50文の「
 51. 第51文の「
 52. 第52文の「
 53. 第53文の「
 54. 第54文の「
 55. 第55文の「
 56. 第56文の「
 57. 第57文の「
 58. 第58文の「
 59. 第59文の「
 60. 第60文の「
 61. 第61文の「
 62. 第62文の「
 63. 第63文の「
 64. 第64文の「
 65. 第65文の「
 66. 第66文の「
 67. 第67文の「
 68. 第68文の「
 69. 第69文の「
 70. 第70文の「
 71. 第71文の「
 72. 第72文の「
 73. 第73文の「
 74. 第74文の「
 75. 第75文の「
 76. 第76文の「
 77. 第77文の「
 78. 第78文の「
 79. 第79文の「
 80. 第80文の「
 81. 第81文の「
 82. 第82文の「
 83. 第83文の「
 84. 第84文の「
 85. 第85文の「
 86. 第86文の「
 87. 第87文の「
 88. 第88文の「
 89. 第89文の「
 90. 第90文の「
 91. 第91文の「
 92. 第92文の「
 93. 第93文の「
 94. 第94文の「
 95. 第95文の「
 96. 第96文の「
 97. 第97文の「
 98. 第98文の「
 99. 第99文の「
 100. 第100文の「
 101. 第101文の「
 102. 第102文の「
 103. 第103文の「
 104. 第104文の「
 105. 第105文の「
 106. 第106文の「
 107. 第107文の「
 108. 第108文の「
 109. 第109文の「
 110. 第110文の「
 111. 第111文の「
 112. 第112文の「
 113. 第113文の「
 114. 第114文の「
 115. 第115文の「
 116. 第116文の「
 117. 第117文の「
 118. 第118文の「
 119. 第119文の「
 120. 第120文の「
 121. 第121文の「
 122. 第122文の「
 123. 第123文の「
 124. 第124文の「
 125. 第125文の「
 126. 第126文の「
 127. 第127文の「
 128. 第128文の「
 129. 第129文の「
 130. 第130文の「
 131. 第131文の「
 132. 第132文の「
 133. 第133文の「
 134. 第134文の「
 135. 第135文の「
 136. 第136文の「
 137. 第137文の「
 138. 第138文の「
 139. 第139文の「
 140. 第140文の「
 141. 第141文の「
 142. 第142文の「
 143. 第143文の「
 144. 第144文の「
 145. 第145文の「
 146. 第146文の「
 147. 第147文の「
 148. 第148文の「
 149. 第149文の「
 150. 第150文の「
 151. 第151文の「
 152. 第152文の「
 153. 第153文の「
 154. 第154文の「
 155. 第155文の「
 156. 第156文の「
 157. 第157文の「
 158. 第158文の「
 159. 第159文の「
 160. 第160文の「
 161. 第161文の「
 162. 第162文の「
 163. 第163文の「
 164. 第164文の「
 165. 第165文の「
 166. 第166文の「
 167. 第167文の「
 168. 第168文の「
 169. 第169文の「
 170. 第170文の「
 171. 第171文の「
 172. 第172文の「
 173. 第173文の「
 174. 第174文の「
 175. 第175文の「
 176. 第176文の「
 177. 第177文の「
 178. 第178文の「
 179. 第179文の「
 180. 第180文の「
 181. 第181文の「
 182. 第182文の「
 183. 第183文の「
 184. 第184文の「
 185. 第185文の「
 186. 第186文の「
 187. 第187文の「
 188. 第188文の「
 189. 第189文の「
 190. 第190文の「
 191. 第191文の「
 192. 第192文の「
 193. 第193文の「
 194. 第194文の「
 195. 第195文の「
 196. 第196文の「
 197. 第197文の「
 198. 第198文の「
 199. 第199文の「
 200. 第200文の「
 201. 第201文の「
 202. 第202文の「
 203. 第203文の「
 204. 第204文の「
 205. 第205文の「
 206. 第206文の「
 207. 第207文の「
 208. 第208文の「
 209. 第209文の「
 210. 第210文の「
 211. 第211文の「
 212. 第212文の「
 213. 第213文の「
 214. 第214文の「
 215. 第215文の「
 216. 第216文の「
 217. 第217文の「
 218. 第218文の「
 219. 第219文の「
 220. 第220文の「
 221. 第221文の「
 222. 第222文の「
 223. 第223文の「
 224. 第224文の「
 225. 第225文の「
 226. 第226文の「
 227. 第227文の「
 228. 第228文の「
 229. 第229文の「
 230. 第230文の「
 231. 第231文の「
 232. 第232文の「
 233. 第233文の「
 234. 第234文の「
 235. 第235文の「
 236. 第236文の「
 237. 第237文の「
 238. 第238文の「
 239. 第239文の「
 240. 第240文の「<

7.補正の内容 別紙のとおり

明細書、請求の範囲及び図面（第2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11図）の翻訳文の浄書（内容に誤りありし）
 10, 11図）の翻訳文の浄書（内容に誤りありし）
 10, 11図）の翻訳文の浄書（内容に誤りありし）

特表平2-500837(19)

國際調查報告

International Application No. PCT/US 88/02225

1. CLASSIFICATION BY SUBJECT MATTER OF SOURCE DOCUMENTS Identifying by handwritten or stamped characters (1-5) or by both International Classification code (1-5)		International Classification No. EC-70 867 0422	
2. DATE OF DEPOSIT DEC 4 C 23 C 14/32			
3. FIELD OF DISCOVERY Classification System: _____ Designation System: _____			
4. INVENTOR DEC 4 C 23 C			
References described other than Japanese Patents must be indicated in the First Invention.			
5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
(Indicate by handwritten or stamped characters, the number(s) of the relevant document or documents referred to in the text)			
X	Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 13, no. 3, March/April 1976, American Institute of Physics (New York, US) J. Amano et al.: "Thin film deposition using low-energy ion beams. I. System specification and design", pages 391-395, see page 391, abstract, right-hand column, lines 1-7; page 394, left-hand column, paragraph 2	1, 2	
Y	FR. A. 2294246 (A.N.V.A.N.) 3 July 1976, see claims 1-3, page 5, lines 13-21; page 1, lines 1-6	1, 2	
Y	FR. A. 2046967 (RCA CORP.) 13 August 1971, see claims 1, 2	1, 2	
A		27	
A	Journal Applied Physics, vol. 55, no. 1, 1 January 1984 American Institute of Physics (New York, US) T. Miyazawa: "Preparation	1, 2, 3, 5, 11, 12, 14, 15, 16, 25	
* Special consideration of prior publications "A" Important literature that pointed out one of the art which is not considered to be relevant "Y" Prior documents that established an art or an art recognized by the public "X" Documents which may have been taken as primary documents in the preparation of the present application "A" Documents which are not of the art of the present application but which are of the art of the present application "Y" Documents which are not of the art of the present application but which are of the art of the present application "X" Documents which are not of the art of the present application but which are of the art of the present application			
6. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
7. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
8. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
9. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
10. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
11. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
12. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
13. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
14. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
15. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
16. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
17. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
18. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
19. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
20. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
21. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
22. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
23. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
24. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
25. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
26. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
27. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
28. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
29. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
30. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
31. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
32. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
33. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
34. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
35. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
36. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
37. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
38. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
39. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
40. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
41. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
42. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
43. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
44. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
45. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
46. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
47. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
48. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
49. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
50. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
51. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
52. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
53. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
54. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
55. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
56. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
57. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
58. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
59. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
60. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
61. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
62. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
63. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
64. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
65. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
66. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			
67. STATEMENT OF THE INVENTOR I, LEONARDO PIERRE			

From PETRA-400 training period Jan-Mar 1991

Информационный документ №. PCT/US 88/02225 2

N. DOCUMENTS REFERENCED TO BE RELEVANT (CONTINUATION FROM THE SECOND SHEET)		
Classen	Content of Document, with indication where appropriate, to be entered in Classen	Classen No. (Class No.)
	and structure of carbon film deposited by a mass-separated C ⁺ ion beam" pages 158-193, see abstract; Figure 1	
A	Applied Physics Letters, vol. 29, no. 2, 13 July 1976 American Institute of Physics, (New York, US) E.G. Spencer: "Ion-beam-deposited polycrystalline diamondlike films", pages 118-120, see page 118, left-hand column, paragraph 1, right-hand column, paragraph 1; page 119, left-hand column, paragraph 1	1,2,3,11, 12,13,17
A	GB, A, 1485164 (NAT. RESEARCH DEVELOPMENT CORP.), 8 December 1977, see claims 1,2,3,6,7; example 1	1,2,3,5, 12,12,14, 15,16,17
A	Thin Solid Films, vol. 50, 1978, Elsevier Sequoia, Lausanne, printed in NL G. Gaucherin: "Some trends in preparing film structures by ion beams methods" pages 138-144, see pages 140-142	1,2,1,6, 14,15,16,17
A	GB, A, 2082562 (SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 10 March 1982, see claims 1-3, page 1, lines 30,31	1,2,1,5, 6,27,31
A	DD, C, 141029 (BEWILGUA, K) 9 April 1980, see claims 1,2	3,6,7,8,9, 10,26,30
A	KF, A, C02472 (I3M) 27 June 1979, see figures 1,2) claims 1-13	7,8,9,10, 11,12,13, 26,28,29, 30
A	Applied Physics Letters, vol. 50, no. 3, 19 January 1987 American Institute of Physics (New York, US) A. Anttila: "Comparison of diamondlike films deposited with C ⁺ and various hydrocarbon ion beams", pages 122-124, see abstract; page 123, right-hand column	5,18
A	GB, A, 973803 (R. GRASENICK) 28 October 1964, see claim 1; page 2, lines 66-92	27

FROM PET 77-216 JAMES ARTHUR LADD-1984

Insurance Application No. 7CT/05 01/02215

ALL DOCUMENTS GENERATED BY DE RELCAT/PT (CONTINUED FROM THE PREVIOUS PAGE)			
Category	Source of Document, full address, when appropriate, of the owner, date(s)	Reference to Class No.	
A	UB, A, 2734769 (T. HIRSCHFELD) 22 May 1971, see figure 1; claims 1-8	6	
A	FR, A, 2084954 (WHITTAKER CORP.) 17 December 1971, see page 7, lines 28-34; page 8, lines 32-37; page 6, lines 3-12	6,11,12	
A	Journal of Applied Physics, vol. 42, no. 7, June 1971 (US) S. Aisenberg: "Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon", pages 2938-2958, see page 2954, right- hand column; paragraph 3	1,27	

from 861 MA 78A to the above address

国際調査報告

US 8802225
SA 23463

This report lists the patent family members relating to the patent (concerning) cited in the above-mentioned international search report. The members are contained in the European Patent Office EDP file as of 12/11/83. The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document date of patent report	Publication date	Patent family members	Publication date
FR-A- 2294244	09-07-76	None	
FR-A- 2066947	13-08-71	NL-A- 7015995 DE-A- 2094069 US-A- 3640811 GB-A- 1279228 SE-A- 758321 SE-B- 358773	05-05-71 15-05-71 08-02-72 28-04-72 01-04-72 04-06-73
GB-A- 1485164	08-09-77	None	
GB-A- 2082562	10-03-82	EP-A- 0048542 JP-A- 57111220 US-A- 4432901	11-03-82 10-07-82 01-11-83
DD-C- 141039		None	
EP-A- 0002472	27-06-79	US-A- 4151420 JP-A- 54080671 US-A- 4179312	24-04-79 27-08-79 18-12-79
GB-A- 973801		None	
US-A- 3734769	22-05-73	None	
FR-A- 2084956	17-12-71	DE-A- 2113175 GB-A- 1341789 US-A- 3804505	07-10-71 28-12-71 09-09-75

For more details about this family see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

C 30 B 25/02

8518-4G

⑥発 明 者 カシ スリナンダン ラマムル アメリカ合衆国 テキサス州 77081 ヒューストン エルム 560
テイ 番 - 5900